TOME 15. N°s 7-8-9. JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

THÉORIE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX (PREMIÈRE PARTIE).

Par J. LAVAL,

Collège de France, Paris.

Sommaire. — Après un examen des théories d'Ivar Waller et de Max Born, les propriétés essentielles des ondes élastiques sont rappelées, ainsi que leurs deux modes de quantification : l'un classique, donne des oscillations stationnaires en quadrature dans l'espace, l'autre, dû à L. Brillouin, des oscillations progressives, indépendantes; ces deux sortes d'oscillations ne provoquent pas exactement la même diffusion des rayons X.

Une théorie analytique de cette diffusion est ensuite exposée qui tient un compte précis de la quantification des ondes élastiques : la diffusion des rayons X peut être envisagée comme la résultante de réflexions sélectives sur les ondes de densité électronique, formées par les oscillations harmoniques des atomes. La convergence de la série qui exprime le pouvoir diffusant est déterminée. Enfin sont indiqués les principaux renseignements qu'il est possible d'obtenir par la mesure du pouvoir diffusant d'un cristal.

I. — Définition du pouvoir diffusant.

Soit un microcristal frappé par une radiation X, se propageant suivant des rayons sensiblement parallèles, d'intensité i par aire unitaire. Ce microcristal rejette, suivant une direction **L** (1), dans un angle solide $d\Omega$, un rayonnement d'intensité

$$\varpi i \mathcal{N} \, d\Omega \tag{1}$$

proportionnelle au nombre $\mathcal{N}$ de ses électrons; ϖ est le pouvoir diffusant suivant la direction **L**.

Nous ferons abstraction de la diffusion comptonienne; les pouvoirs diffusants considérés seront restreints à la diffusion cohérente et à celle qui est provoquée par l'agitation thermique des atomes. L'extinction de la radiation incidente par effet photoélectrique et par diffusion ne sera pas prise en compte, car la réduction qu'elle fait subir au pouvoir diffusant est bien connue, et son calcul facile. De même, il ne sera pas fait état de la diffusion secondaire, celle des rayons X déjà diffusés une fois. Car l'objet principal de cette étude est le pouvoir diffusant dû à l'agitation thermique; ce pouvoir diffusant reste toujours faible, la contribution qu'il reçoit de la diffusion secondaire reste donc infime.

L'oscillation globale, accomplie par chaque atome, peut être résolue en oscillations harmoniques, de fréquences ν_1, ν_2, ... Si les rayons X incidents sont de fréquence ν, toute radiation diffusée sous l'action de l'agitation thermique est de fréquence

$$\nu + p\nu_1 + q\nu_2 + \ldots,$$
$$p, q = \ldots, \ -2, \ -1, \ 0, \ 1, \ 2, \ \ldots.$$

Les photons qui forment la radiation ont pris et cédé au cristal, en tout, n quantums $h\nu_1$, $h\nu_2$, ... d'énergie thermique :

$$n = |p| + |q| + \ldots. \tag{2}$$

Nous appellerons n l'ordre de la radiation. De fréquences différentes, les radiations rejetées par l'agitation thermique sont incohérentes entre elles;

(1) Nous représenterons les vecteurs par des lettres en caractères gras.

leurs intensités s'ajoutent, et le pouvoir diffusant s'exprime directement par une série :

$$\varpi = \varpi_0 + \varpi_1 + \varpi_2 + \ldots, \qquad (3)$$

où ϖ_n est la contribution des radiations diffusées d'ordre n, ϖ_0 celle de la radiation diffusée sans gain ni perte d'énergie.

Nous rapporterons le pouvoir diffusant au vecteur de diffusion :

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{u}'}{\lambda'} - \frac{\mathbf{u}}{\lambda}, \qquad (4)$$

$\mathbf{u}$ et $\mathbf{u}'$ sont deux vecteurs unitaires, dirigés respectivement suivant les rayons X incidents, de longueur d'onde λ, et les rayons X diffusés de longueur d'onde λ'.

La radiation incidente se propage toujours suivant des rayons qui ne sont pas rigoureusement parallèles, sinon son intensité serait nulle. Dans ces conditions, les radiations diffusées, afférentes au même vecteur $\mathbf{X}$,

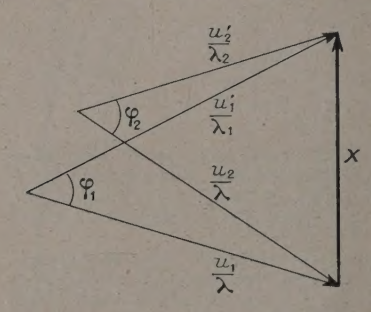


Fig. 1. — Erratum : *au lieu de* λ_1 et λ_2, *lire* λ'_1 et λ'_2.

n'ont pas toutes la même fréquence; leurs longueurs d'ondes λ'_1, λ'_2, ... sont inégales, elles se propagent suivant des directions $\mathbf{u}'_1$, $\mathbf{u}'_2$, ... légèrement différentes qui forment avec les rayons incidents, de directions $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}_2$, ... différant aussi légèrement, des angles de diffusion φ_1, φ_2, ... distincts (*fig.* 1). D'autre part, comme ce sont les électrons qui diffusent les rayons X, toute radiation diffusée prend une intensité en raison directe d'un pouvoir diffusant électronique :

$$\sigma = \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 (r_0\chi)^2, \qquad (5)$$

ν' est la fréquence de la radiation diffusée

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2{,}80.10^{-13}\ \text{cm},$$

χ est le facteur de polarisation. Le champ électrique $\mathbf{E}$ de la radiation incidente peut toujours être résolu en deux composantes, l'une $\mathbf{E}_1$ normale au plan de diffusion, l'autre $\mathbf{E}_2$ contenue dans ce plan; φ étant l'angle de diffusion

$$\chi^2 = \frac{\mathbf{E}_1^2 + \mathbf{E}_2^2 \cos^2\varphi}{\mathbf{E}^2},$$

$(r_0\chi)^2$ est, selon J. J. Thomson, le pouvoir diffusant d'un électron libre.

Ainsi, les radiations diffusées, afférentes au même vecteur $\mathbf{X}$, outre qu'elles se propagent suivant des directions différentes, sont affectées de pouvoirs diffusants électroniques (5) inégaux, qui diffèrent :

1° par le rapport $\frac{\nu'}{\nu}$;

2° par le facteur de polarisation χ.

Toutefois, dans la diffusion des rayons X usuels ($\lambda < 2$ Å) — celle que nous étudions ici — la différence relative $\left|\frac{\nu - \nu'}{\nu}\right|$ entre la fréquence ν de la radiation incidente et celle, ν', de toute radiation diffusée conservant une intensité sensible, s'élève tout au plus à quelques cent-millièmes. En conséquence, les radiations diffusées qui se rapportent au même vecteur $\mathbf{X}$, peuvent être considérées comme des radiations se propageant suivant des rayons parallèles, et les pouvoirs diffusants électroniques qui les affectent peuvent être confondus. Ces deux approximations n'entraînent pas une erreur sensible dans l'estimation du pouvoir diffusant du cristal.

II. — Les théories d'Ivar Waller et de Max Born.

L'agitation thermique des atomes module la densité électronique du milieu cristallin et, c'est un fait bien connu, toute fluctuation de cette densité provoque une diffusion de la lumière, et particulièrement une diffusion des rayons X.

De nombreuses théories ont été consacrées à cette diffusion des rayons X engendrée par l'agitation thermique ([2]). Faxen [1], le premier, a discerné les grands traits du phénomène. Mais en la matière, l'œuvre maîtresse est celle d'Ivar Waller [2]. Les théoriciens qui sont revenus sur le sujet ont au fond repris ses hypothèses et suivi sa méthode. Ivar Waller résout l'agitation thermique en oscillations harmoniques, *stationnaires*. Il attribue à chacune d'elles une énergie moyenne égale à celle d'un oscillateur linéaire de même fréquence, et par un calcul admirable, d'un trait, il exprime le pouvoir diffusant ϖ du cristal. Mais l'expression obtenue est compacte : elle se prête difficilement à l'interprétation des résultats expérimentaux. Ivar Waller la développe en série, simplement, en développant en série une des exponentielles qu'elle renferme :

$$\varpi = \varpi'_0 + \varpi'_1 + \varpi'_2 + \ldots. \qquad (6)$$

([2]) Une revue complète de ces théories est donnée par Max Born dans le Mémoire : Theorical investigations of the relation between crystal dynamics and X-Ray scattering, *Phys. Soc., Report on Progress in Physics*, 1942-1943, **9**, 294.

Il trouve que le premier terme, ϖ'_0, mesure l'intensité de la radiation diffusée sans gain ni perte d'énergie, qui conserve donc la fréquence de la radiation incidente, et que les termes suivants, ϖ'_1, ϖ'_2, ..., mesurent l'intensité des radiations rejetées par l'agitation thermique.

Longtemps après les travaux d'Ivar Waller, dans les années 1935 à 1939, la diffusion des rayons X par les cristaux fut enfin soumise aux études expérimentales, approfondies, qui ont révélé ses lois véritables. Éclairé par ces études, Max Born, l'auteur de *Der Dynamik der Krystalgitter*. renouvelle entièrement la théorie du phénomène en 1940-1942 [3]. Il fait appel à la mécanique quantique et au calcul matriciel, et parvient à relier, par l'intermédiaire de la matrice dynamique, le pouvoir diffusant au champ de force qui règne dans le milieu cristallin; Max Born, comme Ivar Waller, décompose l'agitation thermique des atomes en oscillations *stationnaires*, évalue d'emblée le pouvoir diffusant et le développe en série (6). Toutefois il restreint son étude aux deux premiers termes de la série : ϖ'_0 et ϖ'_1.

La série (6) obtenue par Ivar Waller et Max Born ne se confond point avec la série (3) définie en premier lieu. Si, comme ces deux savants, on rapporte la diffusion des rayons X à des oscillations *stationnaires* des atomes, mais si l'on conduit le calcul à l'inverse de la méthode suivie par Ivar Waller, si au lieu d'estimer d'abord le pouvoir diffusant global puis de le développer en série, on évalue séparément les intensités de toutes les radiations d'un même ordre, n, et si on les somme, on ne retombe pas sur le pouvoir diffusant ϖ'_n. De même, si l'on évalue, à part, l'intensité de la radiation diffusée sans échange d'énergie avec l'agitation thermique, on ne retrouve pas le pouvoir diffusant ϖ_0.

Il est vrai qu'Ivar Waller et Max Born négligent le changement de fréquence subi par les rayons X lors de leur diffusion. Mais cette simplification du problème, nous l'avons vu, n'entraîne pas une erreur sensible. Le désaccord est plus profond. Ivar Waller et Max Born calculent d'abord le pouvoir diffusant total ϖ. Le développement en série qu'ils font ensuite est dicté, en quelque sorte, par la structure algébrique de l'expression obtenue, non par le dessein délibéré de décomposer le pouvoir diffusant en termes qui englobent les radiations d'un même ordre. Si ce développement avait produit cette décomposition, ç'aurait été un pur effet du hasard. D'ailleurs, le pouvoir diffusant atteint par la méthode d'Ivar Waller et de Max Born est exprimé de telle sorte qu'il est impossible de le diviser en parts revenant à des radiations du même ordre. Pour calculer le pouvoir diffusant, d'un trait, il est nécessaire de confondre les fréquences de toutes les radiations diffusées. Cette confusion faite, l'ordre d'une radiation ne peut être reconnu puisqu'il est défini uniquement par la fréquence de la radiation. Disons bien que l'analyse du rayonnement diffusé en radiations du même ordre ne s'impose point, et que la méthode suivie par Ivar Waller et par Max Born est irréprochable.

Fait remarquable, les différences relatives

$$\frac{\varpi_0-\varpi'_0}{\varpi_0}, \quad \frac{\varpi_1-\varpi'_1}{\varpi_1}, \quad \ldots \tag{7}$$

sont pourtant minimes. C'est que toute oscillation harmonique des atomes conserve une amplitude quadratique moyenne extrêmement faible, même à la fusion du cristal, même si le cristal est minuscule. Si ω est sa pulsation, l'oscillation prend une énergie moyenne

$$W=\hbar\omega\left[\frac{1}{\left(\exp\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1}+\frac{1}{2}\right].$$

et une amplitude quadratique, moyenne à la fois dans le temps et pour l'ensemble des atomes,

$$\varepsilon=\frac{1}{\omega}\left(\frac{2W}{m}\right)^{\frac{1}{2}}; \tag{8}$$

m est la masse du cristal.

Quand les produits $(|\mathbf{X}|\varepsilon)^2$ deviennent négligeables auprès de l'unité, pour toutes les oscillations harmoniques des atomes, les différences relatives (7) s'annulent.

L'amplitude quadratique moyenne (8) d'une oscillation harmonique décroît, à fréquence et à énergie constantes, comme $m^{-\frac{1}{2}}$. Toutefois, quand le cristal grossit, en gardant la même forme, la fréquence minimum des oscillations acoustiques s'abaisse. Néanmoins, l'amplitude quadratique moyenne de l'oscillation acoustique qui a la fréquence la plus basse, qui est donc la plus ample de toutes les oscillations présentes, décroît encore comme $m^{-\frac{1}{6}}$. C'est dans les cristaux les plus petits que les oscillations harmoniques des atomes prennent les amplitudes les moins faibles ([3]). La masse d'un cristal est bornée inférieurement. La structure réticulaire devient instable quand les atomes assemblés tombent au-dessous d'un certain nombre. Dans les cristaux les plus petits, réduits à quelques centaines ou à quelques milliers de motifs cristallins, les amplitudes quadratiques moyennes s'élèvent tout au plus à 10^{-2} Å et c'est au point de fusion. D'autre part, lorsque $\mathbf{X}$ grandit, les facteurs de structure atomique diminuent et s'annulent, la diffusion des

([3]) J'insiste sur ce fait pour dissiper une confusion courante. Quand le cristal grandit sans cesse, en restant semblable à lui-même, la fréquence minimum des oscillations acoustiques tend vers zéro. Certains auteurs en déduisent que l'amplitude quadratique moyenne de l'oscillation acoustique qui a la fréquence la plus faible devient infiniment grande; elle diminue au contraire.

rayons X s'éteint. Tant que le pouvoir diffusant reste mesurable, les produits $(|\mathbf{X}|\varepsilon)^2$ restent très petits auprès de l'unité, atteignant au grand maximum 10^{-2} pour des cristaux submicroscopiques.

III. — Propriétés des oscillations accomplies par les atomes du milieu cristallin.

Max Born applique à chaque oscillation harmonique des atomes la quantification d'un oscillateur linéaire; il trouve, par ce procédé, que les oscillations observables sont stationnaires. Selon L. Brillouin, les oscillations observables seraient, au contraire, progressives. Pour confronter ces conclusions opposées, il convient de rappeler quelques propriétés essentielles des oscillations atomiques qui ont lieu dans le milieu cristallin.

Suivant l'usage, nous définirons la position d'un atome engagé dans un cristal par trois translations :

$$\mathbf{m} + \mathbf{j} + \mathbf{u}_j^m,$$

$\mathbf{m}$ est une translation du réseau cristallin, $\mathbf{l}_1$, $\mathbf{l}_2$, $\mathbf{l}_3$, étant les périodes de ce réseau,

$$\mathbf{m} = m_1\mathbf{l}_1 + m_2\mathbf{l}_2 + m_3\mathbf{l}_3,$$

$$m_1, \quad m_2, \quad m_3 = \ldots, \quad -2, \quad -1, \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad \ldots,$$

$\mathbf{j}$ indique la position moyenne de l'atome dans la maille élémentaire, $\mathbf{u}_j^m$ va de la position moyenne à la position instantanée : c'est l'élongation de l'oscillation globale accomplie par l'atome. De même, la position d'un autre atome sera définie par trois translations

$$\mathbf{p} + \mathbf{k} + \mathbf{u}_k^p,$$

$\mathbf{p}$ comme $\mathbf{m}$ est une translation du réseau cristallin, $\mathbf{k}$ comme $\mathbf{j}$ indique la position moyenne de l'atome dans la maille, $\mathbf{u}_k^p$ comme $\mathbf{u}_j^m$ rejoint la position instantanée.

Nous représenterons :

par g le nombre des atomes par motif cristallin;
par N celui des motifs qui forment le cristal;
par μ_j la masse de tout atome en position j;
par μ celle du motif cristallin.

Nous nous référerons souvent au réseau polaire, de périodes $\mathbf{L}_\alpha$, telles que

$$\mathbf{L}_\alpha \mathbf{l}_\beta = \delta_{\alpha\beta} \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

et représenterons par $\mathbf{M}$ une translation de ce réseau :

$$\mathbf{M} = M_1\mathbf{L}_1 + M_2\mathbf{L}_2 + M_3\mathbf{L}_3,$$

$$M_1, \quad M_2, \quad M_3 = \ldots, \quad -2, \quad -1, \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad \ldots.$$

Quelles que soient les translations réticulaires $\mathbf{M}$ et $\mathbf{m}$, le produit scalaire $\mathbf{Mm}$ est égal à un nombre entier ou est nul

$$\mathbf{Mm} = \ldots, \quad -2, \quad -1, \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad \ldots. \tag{9}$$

Enfin, nous rapporterons les déplacements $\mathbf{u}_j^m$ des atomes à trois axes de coordonnées rectangulaires Ox_α ($\alpha = 1, 2, 3$) et représenterons par V_α la composante de tout vecteur $\mathbf{V}$ suivant l'axe de coordonnées Ox_α.

Les oscillations globales d'agitation thermique accomplies par les atomes conservent toujours des amplitudes minimes (très inférieures à 1 Å); les forces de rappel que les atomes exercent les uns sur les autres obéissent donc sensiblement à la loi de Hooke. Nous définirons la force de rappel entre deux atomes, occupant les positions moyennes mj et pk, par un tenseur $\left(C_{\substack{j\ k \\ \alpha\ \beta}}^{m-p}\right)$ d'ordre 2 (α, $\beta = 1, 2, 3$), entièrement déterminé par ces positions moyennes, symétrique en α et β, et en mj et pk. La force de rappel globale $\mathbf{f}_j^m$, appliquée sur l'atome mj, s'exprime de la sorte

$$f_{j\atop\alpha}^{m} = \sum_{pk}{}' \sum_{\beta} C_{\alpha\beta}^{jk\ m-p}\left(u_{j\atop\beta}^{m} - u_{k\atop\beta}^{p}\right), \tag{10}$$

l'atome mj est ici exclu de la sommation sur p et k; mais en posant

$$C_{\alpha\beta}^{jj\ m-m} = -\sum_{pk}{}' C_{\alpha\beta}^{jk\ m-p},$$

il vient

$$f_{j\atop\alpha}^{m} = -\sum_{pk\beta} C_{\alpha\beta}^{jk\ m-p}\, u_{k\atop\beta}^{p}, \qquad \left(\sum_{pk} C_{\alpha\beta}^{jk\ m-p} = 0\right), \tag{10 bis}$$

la sommation sur p et k s'étendant cette fois à tous les atomes; $u_{j\atop\beta}^{m}$ et $u_{k\atop\beta}^{p}$ sont les composantes des déplacements $\mathbf{u}_j^m$ et $\mathbf{u}_k^p$ suivant l'axe de coordonnées $O\,x_\beta$ ($\beta = 1, 2, 3$).

Dans le milieu cristallin, toute oscillation harmonique des atomes s'organise en ondes planes (c'est une conséquence de la structure périodique). Pour simplifier les calculs ultérieurs, nous formulerons une telle oscillation

$$\frac{\zeta_\alpha^j}{\sqrt{N\mu_j}}\,\xi \exp - i2\pi\mathbf{Sm}. \tag{11}$$

Le vecteur $\boldsymbol{\zeta}^j$ reste le même pour tous les atomes en même position j dans le motif cristallin; $\mathbf{S}$ est le vecteur d'onde, ξ une fonction harmonique du temps :

$$\xi = \xi_1 \exp i\omega t + \xi_2 \exp - i\omega t, \tag{12}$$

ξ_1 et ξ_2 étant deux nombres complexes.

Un atome oscille presque tout entier comme un bloc rigide. Chacun de ses points, sauf s'il se trouve à la périphérie, accomplit le même mouvement, que le centre de gravité. L'oscillation ne se pro-

page pas dans le corps des atomes, seulement d'un atome à l'autre. Cette discontinuité de la propagation donne aux oscillations atomiques du milieu cristallin une propriété remarquable. D'après (9), nous avons :

$$\exp - i 2\pi(\mathbf{S}+\mathbf{M})\mathbf{m} = \exp - i 2\pi \mathbf{S}\mathbf{m}.,$$

Quelle que soit la translation **M** du réseau polaire, $\mathbf{S}+\mathbf{M}$ est, comme **S**, un vecteur d'onde de l'oscillation (11). Ainsi, la même oscillation harmonique des atomes forme une infinité de trains d'ondes se propageant suivant des directions $\mathbf{S}+\mathbf{M}$ différentes avec des longueurs d'onde et des vitesses différentes.

Nous représenterons par **S** les vecteurs d'onde fondamentaux, ceux qui ont les plus petits modules. Menés depuis le même nœud M du réseau polaire, ils sont tous contenus dans la première zone M de Léon Brillouin [4]. Nous les prendrons conformes aux conditions cycliques de Max Born, ou ce qui revient au même, tels qu'étant inscrits dans une première zone, l'origine au centre, leurs extrémités soient distribuées avec une densité uniforme dans tout le volume de la zone. Toute oscillation harmonique qui se propage dans un sens peut aussi se propager dans le sens opposé; les vecteurs d'onde sont donc deux à deux égaux et opposés.

Appliquons le principe de d'Alembert à la force de rappel $\mathbf{f}_j^m$ (10) développée par l'oscillation harmonique (11) s'étendant à tous les atomes du cristal. Nous obtenons un système de $3g$ équations linéaires, homogènes, dont les inconnues sont les composantes ζ_α^j des g vecteurs $\boldsymbol{\zeta}^j$. Ces équations s'expriment (après multiplication par $\sqrt{N}$)

$$\omega^2 \zeta_\alpha^j = \sum_{k\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^{jk} \zeta_\beta^k, \qquad (13)$$

où

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \sum_b \overset{b}{\mathcal{C}}{}_{\alpha\beta}^{jk} \exp i 2\pi \mathbf{S}\mathbf{b}; \qquad (\mathbf{b}=\mathbf{m}-\mathbf{p}), \qquad (14)$$

$$\overset{b}{\mathcal{C}}{}_{\alpha\beta}^{jk} = \frac{\overset{b}{C}{}_{\alpha\beta}^{jk}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}}, \qquad (15)$$

$\overset{b}{\mathcal{C}}{}_{\alpha\beta}^{jk}$ est un élément de la matrice dynamique définie par Max Born [5].

Si l'on conserve toujours le même système de référence, les $9g^2$ coefficients $\Gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ (éléments d'un tenseur) peuvent être pris pour les éléments d'une matrice Γ, d'ordre $3g \times 3g$, que nous appellerons matrice de Fourier, afin de rappeler que chacun de ses éléments est exprimé par une série de Fourier (14). De même, les $3g$ composantes ζ_α^j des vecteurs $\boldsymbol{\zeta}^j$ peuvent être envisagées comme les éléments d'une matrice ζ d'ordre $3g \times 1$ (colonne). Ainsi, le système des $3g$ équations (13) se formule

$$\omega^2 \zeta = \Gamma\zeta. \qquad (13\ bis)$$

Les carrés ω^2 des pulsations sont égaux aux valeurs propres de la matrice de Fourier, soit aux racines de l'équation (de degré $3g$)

$$|\omega^2 I - \Gamma| = 0, \qquad (16)$$

où I est la matrice unité; et les vecteurs propres $\boldsymbol{\zeta}$ de la même matrice ont pour composantes les vecteurs $\boldsymbol{\zeta}^j$, lesquels, normés à l'unité, sont appelés par Max Born vecteurs propres des oscillations atomiques (11).

La matrice de Fourier est hermitienne. C'est une fonction triplement périodique du vecteur d'onde; ses périodes sont celles du réseau polaire. Pour deux vecteurs d'onde égaux et opposés, on a

$$\Gamma(-\mathbf{S}) = \Gamma^*(\mathbf{S}),$$

donc

$$\omega^2(-\mathbf{S}) = \omega^2(\mathbf{S}), \qquad (17)$$

et

$$\boldsymbol{\zeta}^j(-\mathbf{S}) = \boldsymbol{\zeta}^{*j}(\mathbf{S}). \qquad (18)$$

Dans le milieu cristallin, les oscillations harmoniques des atomes sont de la sorte deux à deux conjuguées, de même fréquence, de même longueur d'onde, se propageant suivant la même direction en sens opposés. Rectilignes, les deux oscillations conjuguées ont lieu suivant des directions parallèles; elliptiques, elles se produisent dans le même plan sur des ellipses semblables et orientées de même, si l'une est droite, l'autre est gauche.

Ainsi, à l'oscillation (11), pilotée par le vecteur d'onde **S**, est associée l'oscillation

$$\frac{\zeta_\alpha^{*j}}{\sqrt{N\mu_j}} \xi^* \exp i 2\pi \mathbf{S}\mathbf{m}$$

[4] Et non dans la maille M du réseau polaire. Car deux vecteurs d'onde fondamentaux, qui sont amenés en coïncidence par une opération de la symétrie du milieu cristallin, pilotent des oscillations atomiques de mêmes fréquences et de mêmes formes. Les vecteurs d'onde fondamentaux doivent donc se répéter par les opérations de symétrie. Cette condition est seulement remplie s'ils sont inscrits dans une première zone, car une première zone a pour le moins la symétrie du milieu cristallin; la maille élémentaire du réseau polaire peut avoir une symétrie moindre.

[5] Quand la translation **b** grandit, depuis un module nul, les éléments $\overset{b}{\mathcal{C}}{}_{\alpha\beta}^{jk}$ décroissent vite; et, quel que soit le vecteur d'onde **S**, les séries de Fourier $\Gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ (14) convergent rapidement. Nous considérons seulement les oscillations des atomes engagés profondément dans le cristal, de sorte que les séries $\Gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ tronquées, restreintes aux atomes du cristal, se confondent avec les séries illimitées portant sur un milieu cristallin sans limite. Sont donc exclus de notre étude les oscillations des atomes superficiels, contenus dans l'assise où le champ de force ne reste plus triplement périodique. Rappelons que cette assise a une épaisseur infime, de quelques dizaines d'angströms tout au plus.

pilotée par le vecteur d'onde — **S**; et la résultante, *réelle*, de ces deux oscillations

$$\frac{\zeta_\alpha^j}{\sqrt{N\mu_j}}\xi \exp - i2\pi\mathbf{Sm} + \frac{\overset{*}{\zeta_\alpha^j}}{\sqrt{N\mu_j}}\xi^* \exp i2\pi\mathbf{Sm}$$

peut être résolue, à volonté, en deux oscillations stationnaires ou progressives.

Chaque vecteur d'onde fondamental, **S**, porté dans l'équation (16) détermine 3 g fréquences

$$\nu_{S_\gamma} \qquad (\gamma = 1, 2, 3, \ldots, 3g)$$

et, chaque fréquence ν_{S_γ}, portée dans les équations (13) détermine g vecteurs $\boldsymbol{\zeta}_{S_\gamma}^j$, un par atome du motif cristallin. De la sorte, chaque vecteur d'onde, fondamental ou autre, pilote 3 g oscillations harmoniques. Comme ces oscillations sont trois fois plus nombreuses que les atomes du cristal, les vecteurs d'ondes fondamentaux sont en même nombre N que les motifs cristallins.

Cela établi, l'oscillation globale accomplie par chaque atome s'exprime

$$\overset{m}{u_\alpha^j} = \sum_S{}' \sum_\gamma \left(\frac{\zeta_{\alpha S_\gamma}^j}{\sqrt{N\mu_j}} \xi_{S_\gamma} \exp - i2\pi\,\mathbf{Sm} + \frac{\overset{*}{\zeta_{\alpha S_\gamma}^j}}{\sqrt{N\mu_j}} \xi_{S_\gamma}^* \exp i2\pi\mathbf{Sm} \right).$$

Chaque terme entre parenthèses porte sur deux oscillations harmoniques conjuguées, soit sur deux vecteurs d'onde égaux et opposés. En conséquence, la sommation sur S s'étend seulement à la moitié des vecteurs d'onde : sur deux vecteurs, égaux et opposés, un seul doit être retenu (c'est ce que rappelle l'accent inscrit sur le premier symbole de sommation). Pour un cristal de Ng atomes, la somme compte seulement $\frac{3Ng}{2}$ termes, mais chacun est double.

IV. — Les deux quantifications des oscillations harmoniques et la diffusion des rayons X.

Les fonctions harmoniques du temps ξ_{S_γ} et $\xi_{S_\gamma}^*$ (12) sont complexes conjuguées. Remplaçons-les par les fonctions réelles et indépendantes

$$q_{S_\gamma} = \frac{\xi_{S_\gamma} + \xi_{S_\gamma}^*}{\sqrt{2}} \qquad \text{et} \qquad q'_{S_\gamma} = \frac{\xi_{S_\gamma} - \xi_{S_\gamma}^*}{i\sqrt{2}}$$

qui forment avec leurs dérivées par rapport au temps

$$p_{S_\gamma} = \frac{\dot{\xi}_{S_\gamma} + \dot{\xi}_{S_\gamma}^*}{\sqrt{2}} \qquad \text{et} \qquad p'_{S_\gamma} = \frac{\dot{\xi}_{S_\gamma} - \dot{\xi}_{S_\gamma}^*}{i\sqrt{2}}$$

deux paires de variables canoniques.

Représentons par $\rho_{\alpha S_\gamma}^j$ le module de $\zeta_{\alpha S_\gamma}^j$, par $2\pi\varphi_{\alpha S_\gamma}^j$ la phase définie par l'égalité

$$\zeta_{\alpha S_\gamma}^j = \rho_{\alpha S_\gamma}^j \exp - i2\pi\left(\mathbf{Sj} - \varphi_{\alpha S_\gamma}^j\right) \tag{19}$$

et prenons les vecteurs $\boldsymbol{\zeta}_{S_\gamma}^j$ normés à l'unité, c'est-à-dire tels que

$$\sum_{j\alpha} \zeta_{\alpha S_\gamma}^j \overset{*}{\zeta_{\alpha S_\gamma}^j} = \sum_{j\alpha} \rho_{\alpha S_\gamma}^{j2} = 1. \tag{20}$$

Cela posé, l'énergie de l'agitation thermique a pour expression

$$\sum_S{}' \sum_\gamma \frac{1}{2}\left[\omega_{S_\gamma}^2 (q_{S_\gamma}^2 + q_{S_\gamma}'^2) + p_{S_\gamma}^2 + p_{S_\gamma}'^2\right].$$

Comme l'oscillation globale accomplie par chaque atome, cette énergie est donnée par une somme de $\frac{3Ng}{2}$ termes doubles. Chacun d'eux

$$\frac{1}{2}\left[\omega_{S_\gamma}^2 (q_{S_\gamma}^2 + q_{S_\gamma}'^2) + p_{S_\gamma}^2 + p_{S_\gamma}'^2\right] \tag{21}$$

exprime l'énergie totale prise par deux oscillations harmoniques conjuguées. Chaque terme est de la sorte l'hamiltonien d'un oscillateur à deux dimensions, dégénéré, et doit être quantifié comme tel. C'est ce qu'a fait L. Brillouin [4]. Par ce mode de quantification, il obtient une matrice de l'élongation qui représente des oscillations *progressives* sous une forme complexe [6]

$$\left.\begin{aligned} \left[u_{\alpha S_\gamma}^{mj}\right]_{n\to n-1} &= \frac{\rho_{\alpha S_\gamma}^j}{2\pi}\sqrt{\frac{hn}{2N\mu_j\nu_{S_\gamma}}} \\ &\quad \times \exp i2\pi\left[\nu_{S_\gamma}t + \theta_{S_\gamma} - \mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j}) + \varphi_{\alpha S_\gamma}^j\right], \\ \left[u_{\alpha S_\gamma}^{mj}\right]_{n\to n+1} &= \frac{\rho_{\alpha S_\gamma}^j}{2\pi}\sqrt{\frac{h(n+1)}{2N\mu_j\nu_{S_\gamma}}} \\ &\quad \times \exp - i2\pi\left[\nu_{S_\gamma}t + \theta_{S_\gamma} - \mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j}) + \varphi_{\alpha S_\gamma}^j\right]. \\ &\quad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Chaque hamiltonien (21) détermine deux matrices telles que (22), qui définissent deux oscillations progressives de même fréquence, les vecteurs d'onde égaux et opposés, mais sans relations entre leurs énergies ni entre leurs phases, de sorte que toutes les oscillations observables sont entièrement indépendantes.

D'ordinaire, les physiciens négligent l'égalité des fréquences entre les oscillations pilotées par deux vecteurs d'onde égaux et opposés (17), propriété

[6] L. Brillouin a quantifié les ondes élastiques qui se propagent dans un milieu continu, mais sa méthode s'applique sans modification aux oscillations accomplies par les atomes des cristaux et donne la matrice (22).

pourtant reconnue dès 1922 par Ivar Waller. Scindant chaque hamiltonien (21) en deux parts, $\frac{1}{2}(\omega_{S_\gamma}^2 q_{S_\gamma}^2 + p_{S_\gamma}^2)$ et $\frac{1}{2}(\omega_{S_\gamma}^2 q_{S_\gamma}'^2 + p_{S_\gamma}'^2)$ ils appliquent directement la quantification de l'oscillateur linéaire aux oscillations harmoniques des atomes, et obtiennent $\frac{3Ng}{2}$ oscillations

$$\rho_{\alpha^j}^{S_\gamma}\sqrt{\frac{2}{N\mu_j}}\cos 2\pi\left[\mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j})+\varphi_{S_\gamma}^{j}{}_{\alpha^j}\right][q_{S_\gamma}] \qquad (23)$$

et autant d'oscillations

$$\rho_{\alpha^j}^{S_\gamma}\sqrt{\frac{2}{N\mu_j}}\sin 2\pi\left[\mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j})+\varphi_{S_\gamma}^{j}{}_{\alpha^j}\right][q'_{S_\gamma}]; \qquad (23\ bis)$$

$[q_{S_\gamma}]$ et $[q'_{S_\gamma}]$ sont les élongations de deux oscillateurs linéaires, de masse unitaire, ayant la même fréquence, mais des énergies et des phases indépendantes :

$$[q_{S_\gamma}]_{n\to n-1}=\sqrt{\frac{\hbar n}{2\omega_{S_\gamma}}}\exp i(\omega_{S_\gamma}t+\theta_{S_\gamma}),$$

$$[q_{S_\gamma}]_{n\to n+1}=\sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\omega_{S_\gamma}}}\exp -i(\omega_{S_\gamma}t+\theta_{S_\gamma});$$

$$[q'_{S_\gamma}]_{n'\to n'-1}=\sqrt{\frac{\hbar n'}{2\omega_{S_\gamma}}}\exp i(\omega_{S_\gamma}t+\theta'_{S_\gamma}),$$

$$[q'_{S_\gamma}]_{n'\to n'+1}=\sqrt{\frac{\hbar(n'+1)}{2\omega_{S_\gamma}}}\exp -i(\omega_{S_\gamma}t+\theta'_{S_\gamma})$$

$$(n,\ n',=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots).$$

Les oscillations stationnaires (23) et (23 *bis*) sont deux à deux en quadrature dans l'espace; elles ne sont plus entièrement indépendantes comme les oscillations progressives (22).

Ainsi, les deux modes de quantification conduisent à des solutions différentes. Selon que l'on se réfère aux oscillations progressives (22) ou aux oscillations stationnaires (23), on ne trouve pas exactement la même diffusion des rayons X.

Supposons le cristal très grand. Si l'on envisage les atomes au repos, on trouve que la radiation diffusée sans changement de fréquence a seulement une intensité sensible suivant les rayons sélectivement réfléchis conformément à la loi de Bragg, c'est-à-dire suivant les directions $\mathbf{u}'$ telles que $\mathbf{X}=\mathbf{M}$ (4). Si l'on fait intervenir l'agitation thermique des atomes par les oscillations progressives (22), on retombe sur le même résultat. Mais, si l'on prend en compte les oscillations stationnaires (23), on trouve que la radiation diffusée sans changement de fréquence est en outre rejetée, il est vrai dans une proportion minime, suivant les directions $\mathbf{u}'$, telles que

$$\mathbf{X}=\mathbf{M}\pm 2n\mathbf{S}\pm 2p\mathbf{T}\pm\ldots \qquad (n,\ p,\ \ldots=1,\ 2,\ 3,\ \ldots),$$

$\mathbf{S}$, $\mathbf{T}$, ... prenant toutes les déterminations des vecteurs d'ondes fondamentaux.

Une oscillation harmonique des atomes S_γ, pilotée par le vecteur d'onde $\mathbf{S}$, de fréquence ν_{S_γ}, provoque la diffusion d'une radiation de fréquence accrue, $\nu+\nu_{S_\gamma}$. Si les oscillations atomiques sont progressives, conformes à l'expression (22), la radiation diffusée, de fréquence $\nu+\nu_{S_\gamma}$, est seulement sensible suivant les directions $\mathbf{u}'$ définies par les vecteurs de diffusion

$$\mathbf{X}=\mathbf{M}+\mathbf{S}.$$

Si les oscillations atomiques sont, au contraire, stationnaires, conformes aux expressions (23), la même radiation est rejetée en plus, mais dans une proportion très faible, suivant les directions $\mathbf{u}'$ telles que

$$\mathbf{X}=\mathbf{M}+(2n+1)\mathbf{S} \qquad (n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots).$$

Le fait est général. La substitution des oscillations (23) aux oscillations (22) se traduit par un éparpillement en direction des radiations diffusées. Mais, comme les différences relatives

$$\frac{\varpi_n-\varpi'_n}{\varpi_n},$$

a part de l'énergie éparpillée, hors de la direction principale suivie par la radiation diffusée, reste très petite, et pour la même cause, l'extrême faiblesse des oscillations harmoniques accomplies par les atomes.

D'ailleurs, si l'on calcule le pouvoir diffusant global par la méthode d'Ivar Waller et de Max Born, c'est-à-dire si l'on confond les fréquences de toutes les radiations diffusées avec celle de la radiation incidente, cette approximation faite, que l'on se réfère aux oscillations progressives (22) ou aux oscillations stationnaires (23), on trouve le même pouvoir diffusant global. Les deux sortes d'oscillations (22) et (23) ne peuvent donc être discernées par la mesure absolue du pouvoir diffusant. Supposé qu'une sorte soit conforme aux faits, il serait nécessaire pour la reconnaître d'accomplir l'analyse spectrale *complète* des rayons X diffusés suivant une même direction, je veux dire de séparer les différentes composantes monochromatiques et de mesurer leurs intensités respectives. Cette opération est impraticable, tout au moins à l'heure présente. La différence entre les diffusions des rayons X, déterminés par les oscillations progressives (22), et stationnaires (23), reste donc toute théorique. Elle n'en est pas moins nette.

Le mémoire intitulé : *Diffusion des rayons X par les cristaux* (7) [5], publié en 1941, renferme une théorie de cette diffusion, différente des théories désormais classiques d'Ivar Waller et de Max Born, par la méthode analytique suivie pour estimer le pouvoir diffusant, et par l'hypothèse d'oscil-

(7) Je désignerai ce Mémoire dans les notes suivantes par D. C.

lations atomiques, progressives, sous une forme réelle

$$a_{\alpha S_\gamma}^{j} \cos 2\pi \left[\nu_{S_\gamma} t - \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \varphi_{\alpha S_\gamma}^{j} \right].$$

L'étude débute par l'analyse spectrale du rayonnement diffusé. Les radiations trouvées sont classées d'après leur ordre, leurs intensités calculées séparément, le pouvoir diffusant exprimé par la série (3). La quantification des oscillations atomiques intervient seulement en fin de compte, dans le calcul de l'intensité prise par chaque radiation diffusée.

Je vais reprendre cette théorie afin de lui incorporer plus rigoureusement la quantification des oscillations atomiques, et je préciserai la loi qui régit la convergence de la série (3). Tous les théoriciens expriment le pouvoir diffusant par une série et, le plus souvent, restreignent leur étude aux deux premiers termes de celle-ci : ϖ'_0 et ϖ'_1 (6). Il importe de déterminer combien de termes doivent être évalués pour retrouver les pouvoirs diffusants mesurés.

V. — La diffusion des rayons X par un cristal.

Soit un électron plongé dans un flux de rayons X monochromatiques ($0{,}1$ Å $< \lambda <$ 2 Å), se propageant sensiblement suivant la même direction $\mathbf{u}$, d'intensité uniforme, n photons traversant pendant le temps unitaire toute aire unitaire normale aux rayons. Selon la théorie quantique des radiations (sous sa forme non relativiste), la probabilité pour que cet électron rejette un photon, sans gain ni perte d'énergie, suivant une direction $\mathbf{u}'$, dans un angle solide $d\Omega$ est par temps unitaire

$$n(r_0 \chi \eta)^2 \, d\Omega,$$

η est le facteur de structure de l'électron. Si l'électron a pour fonction d'onde $\psi(\mathbf{x})$

$$\eta = \int \psi^*(\mathbf{x}) (\exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \, d\tau.$$

Envisageons maintenant, dans le même flux de rayons X, n électrons *indépendants*, à l'extrémité de vecteurs $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_n$, menés depuis une même origine. La probabilité de diffusion d'un photon, toujours sans gain ni perte d'énergie, devient par temps unitaire

$$n(r_0 \chi)^2 \, |\mathcal{A}|^2 \, d\Omega;$$

$$\mathcal{A} = \sum_p \eta_p \exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{r}_p \qquad (p = 1, 2, \ldots, n); \quad (24)$$

$|\mathcal{A}|$ mesure, au sens de l'optique classique, l'amplitude de la radiation diffusée, rapportée à l'amplitude de la radiation rejetée par un électron libre suivant la même direction et à la même distance des n électrons.

Les électrons d'un cristal sont solidaires et oscillants. La diffusion de la lumière par une assemblée d'électrons tels échappe encore à la mécanique quantique. La formule (24) se rapporte exclusivement à des électrons au repos et indépendants; nous l'appliquerons néanmoins aux électrons d'un cristal, en tenant compte toutefois de la solidarité entre les électrons d'un même atome par des facteurs de structure atomiques. Nous ne donnerons pas de raisons théoriques qui légitiment cette application. Elle est uniquement justifiée par ses conséquences. La formule (24), étendue à la diffusion des rayons X par un cristal, détermine exactement les intensités des réflexions sélectives et les pouvoirs diffusants dus à l'agitation thermique des atomes. C'est d'ailleurs la formule adoptée par Max Born.

Pour faire apparaître la fréquence des radiations diffusées, il convient de considérer, non l'amplitude, mais l'élongation du rayonnement global qui est diffusé par le cristal. Cette élongation, évaluée en prenant pour unité celle de la radiation qui est rejetée par un électron libre, peut être exprimée :

$$(\exp i 2\pi \nu t) \sum_{mj} f_j [\exp i 2\pi \mathbf{X}(\mathbf{m} + \mathbf{j} + \mathbf{u}_j^m)]$$

$$= (\exp i 2\pi \nu t) \sum_{mj} f_j [\exp i 2\pi \mathbf{X}(\mathbf{m} + \mathbf{j})] \prod_{S_\gamma} [\exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}_{S_\gamma}^{mj}], \quad (25)$$

f_j est le facteur de structure des atomes en position j dans le motif cristallin. Les rayons X rejetés par l'agitation thermique ne conservent pas la fréquence de la radiation incidente; pourtant nous prenons en compte les facteurs de structures électroniques et atomiques propres à la diffusion sans changement de fréquence. Cela n'est point incohérent : les photons diffusés prennent ou cèdent de l'énergie, non à un seul électron comme dans l'effet Compton, mais à toute l'agitation thermique du cristal; après la diffusion d'un photon, chaque électron se retrouve dans le même atome au même niveau d'énergie qu'avant; c'est l'énergie totale de l'agitation thermique qui est accrue ou diminuée. D'autre part, nous supposons constants les facteurs de structure atomiques. Puisque les atomes oscillent, la densité électronique fluctue aux confins des atomes. Donc les facteurs de structure des électrons faiblement liés, de valence ou de conductibilité, fluctuent également. Mais, sauf dans les atomes légers, ces électrons ne forment qu'une proportion minime des électrons présents, et leurs facteurs de structure sont les plus petits de tous, de sorte que si les facteurs de structure atomiques ne restent pas rigoureusement constants dans le temps, leurs oscillations sont infimes, excepté bien entendu, pour les éléments légers.

VI. — **Analyse du rayonnement diffusé.**

Nous prendrons en compte les oscillations harmoniques des atomes (22) déterminées par la quantification de L. Brillouin. Comme les phases θ_{S_γ} s'éliminent dans le calcul des intensités prises par les radiations diffusées, nous les négligerons, étant entendu que toutes les oscillations (22) sont incohérentes entre elles.

Posons

$$1^\circ \quad \sum_\alpha X_\alpha \rho_\alpha {}^j_{S_\gamma} \exp i 2\pi \varphi_\alpha {}^j_{S_\gamma} = |\mathbf{X}| \varkappa^j_{S_\gamma} \left(\frac{\mu_j}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \exp i 2\pi \varphi^j_{S_\gamma}, \quad (26)$$

de sorte que

$$\varkappa^j_{S_\gamma} = \frac{1}{|\mathbf{X}|} \left(\frac{\mu}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \sum_\alpha X_\alpha \rho_\alpha {}^j_{S_\gamma} \exp i 2\pi \varphi_\alpha {}^j_{S_\gamma} \right|; \quad (27)$$

$$2^\circ \quad a^j_{S_\gamma} = |\mathbf{X}| \varkappa^j_{S_\gamma} \left(\frac{\mu_j}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{h}{2N\mu_j \nu_{S_\gamma}}}$$

$$= |\mathbf{X}| \varkappa^j_{S_\gamma} \sqrt{\frac{h}{2m\nu_{S_\gamma}}}, \quad (28)$$

m est la masse du cristal :

$$m = \mu N.$$

Compte tenu de (22), les produits scalaires $2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}$ sont égaux aux éléments de matrice

$$\left.\begin{aligned} &[2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]_{n\to n-1} \\ &\quad = a^j_{S_\gamma}\sqrt{n} \exp i 2\pi[\nu_{S_\gamma} t - \mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j}) + \varphi^j_{S_\gamma}], \\ &[2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]_{n\to n+1} \\ &\quad = a^j_{S_\gamma}\sqrt{n+1} \exp - i 2\pi[\nu_{S_\gamma} t - \mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j}) + \varphi^j_{S_\gamma}]. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

En conséquence

$$\exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma} = 1 + \frac{i}{1\,!} \sum_{n'_1} [2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]_{n\to n'_1}$$

$$+ \frac{i^2}{2\,!} \sum_{n'_2} [2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]^2_{n\to n'_2} + \ldots. \quad (30)$$

La somme

$$\sum_{n'_p} [2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]^p_{n\to n'_p}$$

est formée d'éléments pris dans la matrice $[2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]^p$, obtenue en élevant à la $p^{\text{ième}}$ puissance la matrice $[2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]$ (29); elle s'étend à tous les éléments qui se rapportent au même nombre quantique initial n.

Remplaçons dans la formule (25) chaque facteur

$$\exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}$$

par la série correspondante (30), et explicitons dans cette série tous les éléments de matrice

$$[2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]^p_{n\to n'_p} \qquad (p = 0, 1, 2, 3, \ldots).$$

En développant le produit

$$\prod_{S_\gamma} \exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma},$$

nous exprimons l'élongation du rayonnement diffusé (25) par une série. Chaque terme représente une radiation monochromatique. Nous trouvons :

1° Une radiation fondamentale qui conserve la fréquence des rayons X incidents; son élongation est :

$$\left.\begin{aligned} &F(\mathbf{X})[\exp i 2\pi \nu t] \sum_m (\exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{m}), \\ &\text{où} \\ &F(\mathbf{X}) = \sum_j f_j H_j \exp i 2\pi \mathbf{X}\mathbf{j}, \\ &H_j = \prod_{S_\gamma} A^j_{S_\gamma} \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

et

$$A^j_{S_\gamma} = 1 - \frac{a^{j^2}_{S_\gamma}}{(1\,!)^2}\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$+ \frac{a^{j^4}_{S_\gamma}}{(2\,!)^2}\left[\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\right] - \ldots. \quad (32)$$

Les termes de cette série sont, au signe près, égaux aux éléments inscrits, au même rang n, sur les diagonales principales des matrices

$$[2\pi \mathbf{X}\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}]^p \qquad (p = 0, 2, 4, \ldots).$$

2° Nous trouvons ensuite des radiations rejetées par l'agitation thermique, de fréquences

$$\nu + p\nu_{S_\gamma} + q\nu_{T_\delta} + r\nu_{U_\varepsilon} + \ldots$$

$$(p, q, r, \ldots = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots),$$

T, **R**, ..., de même que **S**, sont des vecteurs d'ondes fondamentaux et, comme γ,

$$\delta, \quad \varepsilon, \quad \ldots = 1, \quad 2, \quad 3, \quad \ldots, \quad 3g.$$

Il est commode de classer ces radiations d'après leur ordre (2), car l'ordre s'élevant, l'intensité de la radiation diminue; on obtient de la sorte une classification par intensité décroissante. Les radiations d'ordre 1, sont rejetées par une seule oscillation harmonique des atomes; leur nombre s'élève à $6\,Ng$; $3\,Ng$ ont une fréquence accrue $\nu + \nu_{S_\gamma}$, leur élongation s'exprime

$$i F_{1,S_\gamma}(\mathbf{X})[\exp i 2\pi(\nu + \nu_{S_\gamma}) t] \sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X} - \mathbf{S})\mathbf{m}), \quad (33)$$

où

$$\left.\begin{aligned} F_{1,S_\gamma}(\mathbf{X}) &= \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma}} B^j_{\underset{-}{S_\gamma}} \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X}-\mathbf{S})\mathbf{j} + \varphi^j_{S_\gamma}\right], \\ B^j_{\underset{-}{S_\gamma}} &= a^j_{S_\gamma}\sqrt{n}\left[1 - \frac{a^{j^2}_{S_\gamma}}{1!\,2!}n + \frac{a^{j^4}_{S_\gamma}}{2!\,3!} \times\left(n^2+\frac{1}{2}\right) - \ldots\right], \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

autant ont une fréquence diminuée $\nu - \nu_{S_\gamma}$, leur élongation est :

$$i F_{1,-S_\gamma}(\mathbf{X})\left[\exp i 2\pi(\nu - \nu_{S_\gamma})t\right]\sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X}+\mathbf{S})\mathbf{m}), \quad (35)$$

où

$$\left.\begin{aligned} F_{1,-S_\gamma}(\mathbf{X}) &= \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma}} B^j_{\underset{+}{S_\gamma}} \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X}+\mathbf{S})\mathbf{j} - \varphi^j_{S_\gamma}\right], \\ B^j_{\underset{+}{S_\gamma}} &= a^j_{S_\gamma}\sqrt{n+1}\left[1 - \frac{a^{j^2}_{S_\gamma}}{1!\,2!}(n+1) + \frac{a^{j^4}_{S_\gamma}}{2!\,3!}\left[(n+1)^2+\frac{1}{2}\right] - \ldots\right]. \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Les radiations d'ordre 2 sont rejetées les unes par une seule oscillation harmonique des atomes, les autres par deux de ces oscillations. L'élongation des premières s'exprime

$$i^2 F_{2,\pm S_\gamma}(\mathbf{X})\left[\exp i 2\pi(\nu \pm 2\nu_{S_\gamma})t\right] \times \sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X} \mp 2\,\mathbf{S})\mathbf{m}), \quad (37)$$

où

$$F_{2,+S_\gamma}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma}} D^j_{\underset{-}{S_\gamma}} \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X}-2\mathbf{S})\mathbf{j} + 2\varphi^j_{S_\gamma}\right],$$

$$F_{2,-S_\gamma}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma}} D^j_{\underset{+}{S_\gamma}} \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X}+2\mathbf{S})\mathbf{j} - 2\varphi^j_{S_\gamma}\right],$$

$$D^j_{\underset{-}{S_\gamma}} = a^{j^2}_{S_\gamma}\sqrt{n(n-1)}\left[\frac{1}{0!\,2!} - \frac{a^{j^2}_{S_\gamma}}{1!\,3!}\left(n-\frac{1}{2}\right) + \frac{a^{j^4}_{S_\gamma}}{2!\,4!}(n^2-n+1) - \ldots\right],$$

$$D^j_{\underset{+}{S_\gamma}} = a^{j^2}_{S_\gamma}\sqrt{(n+1)(n+2)} \times\left[\frac{1}{0!\,2!} - \frac{a^{j^2}_{S_\gamma}}{1!\,3!}\left[(n+2)-\frac{1}{2}\right] + \frac{a^{j^2}_{S_\gamma}}{2!\,4!}\left[(n+2)^2-(n+2)+1\right] - \ldots\right].$$

L'élongation des secondes est :

$$i^2 F_{2,\pm S_\gamma \pm T_\delta}(\mathbf{X})\left[\exp i 2\pi(\nu \pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta})t\right] \times \sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T})\mathbf{m}) \quad (38)$$

où

$$F_{2,+S_\gamma,+T_\delta}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma} A^j_{T_\delta}} B^j_{\underset{-}{S_\gamma}} B^j_{\underset{-}{T_\delta}} \times \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X}-\mathbf{S}-\mathbf{T})\mathbf{j} + \varphi^j_{S_\gamma} + \varphi^j_{T_\delta}\right],$$

$$F_{2,-S_\gamma,+T_\delta}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma} A^j_{T_\delta}} B^j_{\underset{+}{S_\gamma}} B^j_{\underset{-}{T_\delta}} \times \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X}+\mathbf{S}-\mathbf{T})\mathbf{j} - \varphi^j_{S_\gamma} + \varphi^j_{T_\delta}\right],$$

. . . .

nous conviendrons d'exprimer ces quatre facteurs

$$F_{2,\pm S_\gamma,\pm T_\delta}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma} A^j_{T_\delta}} B^j_{\underset{\mp}{S_\gamma}} B^j_{\underset{\mp}{T_\delta}} \times \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T})\mathbf{j} \pm \varphi^j_{S_\gamma} \pm \varphi^j_{T_\delta}\right],$$

$B^j_{\underset{\mp}{S_\gamma}}$ signifiant $B^j_{\underset{-}{S_\gamma}}$ ou $B^j_{\underset{+}{S_\gamma}}$.

Le nombre des premières (37), $6\,Ng$, est extrêmement petit par rapport à celui des secondes (38), $6\,Ng\,(3\,Ng - 1)$. Comme les premières et les secondes prennent individuellement des intensités en moyenne sensiblement égales, nous pouvons, dans le calcul du pouvoir diffusant, substituer à toute radiation (37) la radiation (38) qui serait rejetée par deux oscillations atomiques de même fréquence ν_{S_γ}, mais incohérentes. L'erreur introduite par cette substitution est infime.

Les radiations d'ordre 3 sont rejetées respectivement par une, deux ou trois oscillations harmoniques des atomes; et suivant que leur diffusion est provoquée par une, deux, trois oscillations atomiques, elles sont au nombre de $6\,Ng$, de $12\,Ng \times (3\,Ng - 1)$, de $4Ng(3Ng-1)\,(3\,Ng-2)$. Toutes prennent des intensités du même ordre de grandeur. En conséquence, celles qui sont rejetées par une et deux oscillations atomiques n'apportent au pouvoir diffusant d'ordre 3, qu'une contribution infime. Si on leur substitue des radiations d'ordre 3 qui seraient rejetées par trois oscillations atomiques de même fréquence et incohérentes, on ne fait pas, non plus, d'erreur sensible dans l'estimation du pouvoir diffusant.

Les radiations d'ordre 3 rejetées par trois oscillations harmoniques des atomes ont pour élongation :

$$i^3 F_{3,\pm S_\gamma \pm T_\delta \pm U_\varepsilon}(\mathbf{X})\left[\exp i 2\pi(\nu \pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta} \pm \nu_{U_\varepsilon})t\right] \times \sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \mathbf{U})\mathbf{m}), \quad (39)$$

où

$$F_{3,\pm S_\gamma \pm T_\delta \pm U_\varepsilon}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A^j_{S_\gamma} A^j_{T_\delta} A^j_{U_\varepsilon}} B^j_{\underset{\mp}{S_\gamma}} B^j_{\underset{\mp}{T_\delta}} B^j_{\underset{\mp}{U_\varepsilon}} \times \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \mathbf{U})\mathbf{j} \pm \varphi^j_{S_\gamma} \pm \varphi^j_{T_\delta} \pm \varphi^j_{U_\varepsilon}\right].$$

Ainsi, l'élongation de toute radiation diffusée est

exprimée par le produit d'un facteur de structure cristalline :

$$F(\mathbf{X}),\quad F_{1,\pm S_\gamma}(\mathbf{X}),\quad F_{2,\pm S_\gamma \pm T_\delta}(\mathbf{X}).\quad \ldots \tag{40}$$

et d'un facteur d'interférence

$$\left.\begin{array}{l}\sum_m (\exp i2\pi\mathbf{Xm}),\quad \sum_m (\exp i2\pi(\mathbf{X}\mp\mathbf{S})\mathbf{m});\\ \sum_m (\exp i2\pi(\mathbf{X}\mp\mathbf{S}-\mathbf{T})\mathbf{m});\quad \ldots\end{array}\right\} \tag{41}$$

tous deux fonctions du vecteur **X**. Le premier est en outre déterminé par les facteurs de structure des atomes, par leurs positions dans le motif cristallin, et par les élongations $\mathbf{u}^{mj}_{S_\gamma}$ (22) des oscillations atomiques, le second par les vecteurs d'onde **S**, **T**, ... des mêmes oscillations et les périodes du réseau cristallin.

VII. — Intensité des radiations diffusées.

Toute oscillation harmonique des atomes prend la même énergie qu'un oscillateur linéaire. La probabilité pour que cette énergie s'élève à $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ est, selon Boltzmann

$$\frac{\exp-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{kT}}{\sum_{n=0}^{\infty}\exp-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{kT}} \tag{42}$$

et la probabilité pour que le nombre quantique de l'oscillation ait la valeur n, son carré la valeur n^2, son cube la valeur n^3, etc., est la même. D'où l'on déduit les valeurs moyennes, prises dans le temps, par n, n^2, n^3, ..., puis celles qui sont prises par les carrés des modules des facteurs de structure cristalline (40), enfin les intensités moyennes des radiations, proportionnelles au carré de ces modules.

L'intensité (moyenne) de la radiation fondamentale (31) est de la sorte en raison directe de

$$\overline{|F(\mathbf{X})|^2}=\sum_j f_j^2\,\overline{H_j^2}+\sum_{\substack{jk\\ j\neq k}} f_j f_k\,\overline{H_j H_k}\cos 2\pi\mathbf{X}(\mathbf{j}-\mathbf{k}). \tag{43}$$

Posons

$$\left.\begin{array}{l} b_{S_\gamma}=\dfrac{1}{\left(\exp\dfrac{h\nu_{S_\gamma}}{kT}\right)-1}+\dfrac{1}{2},\\ W_{S_\gamma}=h\nu_{S_\gamma}b_{S_\gamma},\\ \varepsilon_{S_\gamma}=\dfrac{1}{\omega_{S_\gamma}}\left(\dfrac{2W_{S_\gamma}}{m}\right)^{\frac{1}{2}},\end{array}\right\} \tag{44}$$

ε_{S_γ} est l'amplitude quadratique moyenne des oscillations S_γ.

Les oscillations harmoniques des atomes échangent entre elles de l'énergie. Néanmoins, l'énergie de chaque oscillation reste assujettie à la loi de Boltzmann (42); les moyennes dans le temps des $3\,Ng$ coefficients $A^j_{S_\gamma}$ (32), portant sur le même atome j, sont indépendantes les unes des des autres; donc, d'après (31),

$$\overline{H_j^2}=\prod_{S_\gamma}\overline{A^{j2}_{S_\gamma}},\qquad \overline{H_j H_k}=\prod_{S_\gamma}\overline{A^j_{S_\gamma}A^k_{S_\gamma}}$$

et, d'après (32),

$$\overline{A^{j2}_{S_\gamma}}=1-\frac{2\,!}{(1\,!)^3}a^{j2}_{S_\gamma}b_{S_\gamma}+a^{j4}_{S_\gamma}\left(\frac{4\,!}{(2\,!)^3}b^2_{S_\gamma}-\frac{1}{4}\right)$$
$$-a^{j6}_{S_\gamma}\left(\frac{6\,!}{(3\,!)^3}b^3_{S_\gamma}-\frac{b_{S_\gamma}}{2}\right)+\ldots.$$

$$\overline{A^j_{S_\gamma}A^k_{S_\gamma}}=1-\left(a^{j2}_{S_\gamma}+a^{k2}_{S_\gamma}\right)b_{S_\gamma}$$
$$+\left[\frac{\left(a^{j2}_{S_\gamma}+a^{k2}_{S_\gamma}\right)^2}{2\,!}+a^{j2}_{S_\gamma}a^{k2}_{S_\gamma}\right]b^2_{S_\gamma}-\frac{a^{j2}_{S_\gamma}a^{k2}_{S_\gamma}}{4}$$
$$-\left\{\left[\frac{\left(a^{j2}_{S_\gamma}+a^{k2}_{S_\gamma}\right)^3}{3\,!}+a^{j4}_{S_\gamma}a^{k2}_{S_\gamma}+a^{j2}_{S_\gamma}a^{k4}_{S_\gamma}\right]b^3_{S_\gamma}\right.$$
$$\left.-\left(a^{j4}_{S_\gamma}a^{k2}_{S_\gamma}+a^{j2}_{S_\gamma}a^{k4}_{S_\gamma}\right)\frac{b_{S_\gamma}}{4}\right\}$$
$$+\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Enfin, compte tenu de (27) et de (44)

$$a^{j2}_{S_\gamma}b_{S_\gamma}=\pi^2|\mathbf{X}|^2\varkappa^{j2}_{S_\gamma}\varepsilon^2_{S_\gamma}.$$

Si l'on applique la loi de probabilité (42) aux termes de la série (32), qui définit le facteur $A^j_{S_\gamma}$, on trouve (exactement)

$$\overline{A^j_{S_\gamma}}=\exp-a^{j2}_{S_\gamma}b_{S_\gamma},$$

d'où

$$\overline{H_j}=\exp-\sum_{S_\gamma}a^{j2}_{S_\gamma}b_{S_\gamma}=\exp-\pi^2|\mathbf{X}|^2\sum_{S_\gamma}\varkappa^{j2}_{S_\gamma}\varepsilon^2_{S_\gamma} \tag{45}$$

C'est l'expression classique du facteur de Debye-Waller. Mais calculé de la sorte, ce facteur porte sur l'amplitude de la radiation diffusée, et non sur son intensité, seule grandeur mesurable.

La formule classique

$$\overline{|F(\mathbf{X})|^2}=\left|\sum_j f_j\overline{H_j}\exp i2\pi\mathbf{Xj}\right|^2 \tag{46}$$

est par là erronée : $\overline{H_j^2}$ excède $(\overline{H_j})^2$, de même $\overline{H_j H_k}$ excède $(\overline{H_k})(\overline{H_j})$. Toutefois les différences relatives

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{\overline{H_j^2}-(\overline{H_j})^2}{\overline{H_j^2}}\sim\dfrac{\sum_{S_\gamma}a^{j4}_{S_\gamma}\left(b^2_{S_\gamma}-\frac{1}{4}\right)}{\overline{H_j^2}},\\ \dfrac{\overline{H_jH_k}-(\overline{H_j})(\overline{H_k})}{\overline{H_jH_k}}\sim\dfrac{\sum_{S_\gamma}a^{j2}_{S_\gamma}a^{k2}_{S_\gamma}\left(b^2_{S_\gamma}-\frac{1}{4}\right)}{\overline{H_jH_k}}\end{array}\right\} \tag{47}$$

s'annuleraient au zéro absolu. En gros, inversement proportionnelles au nombre N des motifs cristallins, soit à la masse du cristal, elles croissent avec la température et avec $\mathbf{X}$. Mais quand $\mathbf{X}$ grandit, les facteurs de structure atomiques diminuent; le pouvoir diffusant finit par devenir sensiblement nul. Tant qu'il reste mesurable, les différences relatives (47) ne paraissent pas dépasser, à la fusion, et pour les cristaux les plus petits, quelques millièmes. La formule classique (46) reste donc pratiquement exacte, car les oscillations globales d'agitation thermique, accomplies par les atomes restent toujours très faibles. Leur amplitude est donnée par le facteur de Debye-Waller qui peut être atteint par la mesure du pouvoir réflecteur de Bragg à différentes températures. Ce facteur s'exprime encore

$$B_j = \exp - \pi^2 |\mathbf{X}|^2 v_j^2,$$

où

$$v_j^2 = \sum_{S_\gamma} \varkappa_{S_\gamma}^{j^2} \varepsilon_{S_\gamma}^2;$$

v_j est *l'amplitude quadratique moyenne*, suivant la direction $\mathbf{X}$, de l'oscillation globale faite par un atome en position j. En général, cette amplitude n'a pas la même grandeur en tous sens. Suivant la direction où elle est la plus forte, elle s'élève, à peine, à la fusion, au sixième environ de la distance entre deux atomes contigus, c'est-à-dire à quelques dixièmes d'angströms [8].

Rappelons que le pouvoir ϖ'_0 diffusant est déduit de la formule classique (46), tandis que le pouvoir diffusant ϖ_0 l'est de la formule (43). L'écart $\frac{\varpi_0 - \varpi'_0}{\varpi_0}$ reste donc toujours minime [9].

Les radiations diffusées, formées de photons qui ont pris ou cédé plusieurs quantums d'énergie thermique, $h\nu_{S_\gamma}$, à la même oscillation harmonique des atomes, entrent, nous l'avons vu, pour une proportion infime, donc négligeable, dans le rayonnement rejeté par le cristal. Si on leur substitue, par le procédé exposé plus haut, des radiations fictives qui seraient rejetées par des oscillations de même fréquence mais incohérentes, on ne fait pas d'erreur sensible sur la grandeur du pouvoir diffusant. A cette approximation, toutes les radiations rejetées par l'agitation thermique des atomes sont affectées de facteurs de structure cristalline (40) qui s'expriment

$$F_{n \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \ldots}(\mathbf{X}) = \sum_j f_j \frac{H_j}{A_{S_\gamma}^j A_{T_\delta}^j \ldots} B_{\underset{\mp}{S_\gamma}}^j B_{\underset{\pm}{T_\delta}}^j \ldots \times \exp i 2\pi \left[(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \ldots) \mathbf{j} \mp \varphi_{S_\gamma}^j \pm \varphi_{T_\delta}^j \pm \ldots \right], \quad (48)$$

n est l'ordre de la radiation, soit le nombre des oscillations harmoniques S_γ, T_δ, ... qui contribuent à sa diffusion. Cette radiation prend donc une intensité (moyenne) proportionnelle à

$$\overline{|F_{n \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \ldots}(\mathbf{X})|^2} = \sum_j f_j \frac{\overline{H_j^2}}{\overline{A_{S_\gamma}^{j^2}}\ \overline{A_{T_\delta}^{j^2}} \ldots} \overline{B_{\underset{\mp}{S_\gamma}}^{j^2}}\ \overline{B_{\underset{\mp}{T_\delta}}^{j^2}} \ldots$$
$$+ \sum_{\substack{jk \\ j \neq k}} f_j f_k \frac{\overline{H_j H_k}}{\overline{A_{S_\gamma}^j A_{S_\gamma}^k}\ \overline{A_{T_\delta}^j A_{T_\delta}^k} \ldots} \overline{B_{\underset{\mp}{S_\gamma}}^j B_{\underset{\mp}{S_\gamma}}^k}\ \overline{B_{\underset{\mp}{T_\delta}}^j B_{\underset{\mp}{T_\delta}}^k} \ldots$$
$$\times \cos 2\pi \left[(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \ldots)(\mathbf{j} - \mathbf{k}) \pm \varphi_{S_\gamma}^j \mp \varphi_{S_\gamma}^k \pm \varphi_{T_\delta}^j \mp \varphi_{T_\delta}^k \mp \ldots \right]. \quad (49)$$

Posons

$$1^\circ \quad \left. \begin{aligned} \underset{-}{W}_{S_\gamma} &= \left(b_{S_\gamma} - \frac{1}{2} \right) \omega_{S_\gamma}, \\ \underset{+}{W}_{S_\gamma} &= \left(b_{S_\gamma} + \frac{1}{2} \right) \omega_{S_\gamma}, \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

de sorte que

$$\frac{\underset{-}{W}_{S_\gamma} + \underset{+}{W}_{S_\gamma}}{2} = W_{S_\gamma}; \quad (51)$$

$$2^\circ \quad \left. \begin{aligned} \underset{-}{\varepsilon}_{S_\gamma} &= \frac{1}{\omega_{S_\gamma}} \left(\frac{2 \underset{-}{W}_{S_\gamma}}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \underset{+}{\varepsilon}_{S_\gamma} &= \frac{1}{\omega_{S_\gamma}} \left(\frac{2 \underset{+}{W}_{S_\gamma}}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

L'amplitude (quadratique moyenne) $\underset{-}{\varepsilon}_{S_\gamma}$ reste toujours plus petite que l'amplitude ε_{S_γ} (44), l'amplitude $\underset{+}{\varepsilon}_{S_\gamma}$ reste, au contraire, plus grande, mais elle atteindrait tout au plus le double de l'amplitude ε_{S_γ} au zéro absolu. A température élevée, quand l'équipartition de l'énergie est sensiblement satisfaite entre les oscillations harmoniques des atomes, les différences relatives

$$\frac{\underset{-}{\varepsilon}_{S_\gamma} - \varepsilon_{S_\gamma}}{\varepsilon_{S_\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{\underset{+}{\varepsilon}_{S_\gamma} - \varepsilon_{S_\gamma}}{\varepsilon_{S_\gamma}}$$

sont infimes. D'autre part, les vecteurs $\boldsymbol{\zeta}_{S_\gamma}^j$ étant normés à l'unité (20), les carrés des coefficients $\varkappa_{S_\gamma}^j$ (27) oscillent autour d'une valeur inférieure ou tout au plus égale à $\frac{1}{3}$, sans la dépasser

[8] Bien entendu, le déplacement de deux atomes contigus, l'un par rapport à l'autre, est beaucoup plus petit, de quelques millièmes d'angströms.

[9] Ivar Waller et Max Born prennent en compte des oscillations atomiques qui sont stationnaires. La diffusion par de telles oscillations peut être traitée par la méthode précédente. On trouve ainsi que les oscillations stationnaires (23) rejettent une fraction, extrêmement faible de la radiation fondamentale hors des directions suivies par les rayons X sélectivement réfléchis. Mais si l'on néglige cet éparpillement, si l'on considère uniquement la diffusion suivant les directions des rayons sélectivement réfléchis, on retombe exactement sur la différence $\varpi_0 - \varpi'_0$ que nous venons d'obtenir en rapportant la diffusion des rayons X aux oscillations progressives (22).

jamais de beaucoup, de sorte que les produits

$$a_{S_\gamma}^{j^2}\left(b_{S_\gamma} \pm \frac{1}{2}\right) = \pi^2 |\mathbf{X}|^2 \varkappa_{S_\gamma}^{j^2} \underset{\pm}{\varepsilon}_{S_\gamma}^2,$$

$$a_{S_\gamma}^j a_{S_\gamma}^k\left(b_{S_\gamma} \pm \frac{1}{2}\right) = \pi^2 |\mathbf{X}|^2 \varkappa_{S_\gamma}^j \varkappa_{S_\gamma}^k \underset{\pm}{\varepsilon}_{S_\gamma}^2$$

(où nous écrivons encore $\underset{\pm}{\varepsilon}_{S_\gamma}$ pour $\underset{+}{\varepsilon}_{S_\gamma}$ ou $\underset{-}{\varepsilon}_{S_\gamma}$) restent très petits auprès de l'unité, même si le cristal est minuscule et la température proche du point de fusion.

Cela établi, nous trouvons :

$$\frac{\overline{\underset{\mp}{B}{}_{S_\gamma}^{j^2}}}{A_{S_\gamma}^{j^2}} = a_{S_\gamma}^{j^2}\left(b_{S_\gamma} \mp \frac{1}{2}\right)\left[1 - a_{S_\gamma}^{j^4}\left(\frac{b_{S_\gamma}^2}{2} - \frac{1}{8}\right)\dots\right], \quad (53)$$

$$\simeq \pi^2 |\mathbf{X}|^2 \varkappa_{S_\gamma}^{j^2} \underset{\mp}{\varepsilon}_{S_\gamma}^2; \quad (53\ bis)$$

$$\frac{\overline{\underset{\mp}{B}{}_{S_\gamma}^j \underset{\mp}{B}{}_{S_\gamma}^k}}{A_{S_\gamma}^j A_{S_\gamma}^k} = a_{S_\gamma}^j a_{S_\gamma}^k\left(b_{S_\gamma} \mp \frac{1}{2}\right) \times \left[1 - a_{S_\gamma}^{j^2} a_{S_\gamma}^{k^2}\left(\frac{b_{S_\gamma}^2}{2} - \frac{1}{8}\right)\dots\right], \quad (54)$$

$$\simeq \pi^2 |\mathbf{X}|^2 \varkappa_{S_\gamma}^j \varkappa_{S_\gamma}^k \underset{\mp}{\varepsilon}_{S_\gamma}^2; \quad (54\ bis)$$

Les différences relatives entre les expressions exactes (53) et (54), et les expressions approchées, (53 *bis*) et (54 *bis*), sont négatives, sensiblement égales à $a_{S_\gamma}^{j^4}\left(b_{S_\gamma}^2 - \frac{1}{8}\right)$ et à $a_{S_\gamma}^{j^2} a_{S_\gamma}^{k^2}\left(b_{S_\gamma}^2 - \frac{1}{8}\right)$. Elles s'annuleraient au zéro absolu, et restent infimes à toute température tant que le pouvoir diffusant reste mesurable. Aussi, nous pouvons, sans commettre une erreur importante, remplacer la formule exacte (49) par la formule approchée

$$\overline{|F_{n,\pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \dots}(\mathbf{X})|^2} = (\pi |\mathbf{X}|)^{2n} \left| \sum_j f_j \overline{\Pi}_j \varkappa_{S_\gamma}^j \varkappa_{S_\gamma}^k \dots \underset{\mp}{\varepsilon}_{S_\gamma} \underset{\mp}{\varepsilon}_{T_\delta} \dots \times \exp i 2\pi\left[(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \dots)\mathbf{j} \pm \varphi_{S_\gamma}^j \pm \varphi_{T_\delta}^j \pm \dots\right] \right|^2. \quad (55)$$

C'est confondre ϖ_n avec ϖ'_n.

Notons bien que nous faisons ici deux approximations, l'une sur le facteur de Debye-Waller, l'autre sur les facteurs

$$\frac{\overline{\underset{\pm}{B}{}_{S_\gamma}^{j^2}}}{A_{S_\gamma}^{j^2}} \quad \text{et} \quad \frac{\overline{\underset{\pm}{B}{}_{S_\gamma}^j \underset{\pm}{B}{}_{S_\gamma}^k}}{A_{S_\gamma}^j A_{S_\gamma}^k},$$

mais ces deux approximations comportent des erreurs de sens opposés, l'erreur résultante est donc très petite [10].

VIII. — La diffusion des rayons X envisagée comme la résultante de réflexions sélectives sur des ondes électroniques.

Reportons-nous maintenant aux facteurs d'interférence (41). La radiation diffusée, d'élongation

$$i^n F_{n,\pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \dots}(\mathbf{X}) \times \left[\exp i 2\pi(\nu \pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta} \pm \dots)t\right] \times \sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \dots)\mathbf{m}) \quad (56)$$

rejetée par le cristal entier, est la résultante des interférences entre les radiations élémentaires, d'élongation

$$i^n F_{n,\pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \dots}(\mathbf{X})\left[\exp i 2\pi(\nu \pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta} \pm \dots)t\right] \times (\exp i 2\pi(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \dots)\mathbf{m})$$

rejetées par un seul motif cristallin. Si

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \dots,$$

ces radiations élémentaires sont toutes en accord de phase

$$\sum_m (\exp i 2\pi(\mathbf{X} \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \dots)\mathbf{m}) = N.$$

La radiation (56) rejetée par le cristal entier est réfléchie sélectivement, son intensité, rapportée à celle de la radiation rejetée par un électron libre, s'élève à

$$|F_n(M \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \dots)|^2 N^2, \quad (57)$$

où

$$F_n(M \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \dots) = (\pi |\mathbf{X}|)^n \sum_j f'_j \varkappa_{S_\gamma}^j \varkappa_{T_\delta}^j \dots \underset{\mp}{\varepsilon}_{S_\gamma} \underset{\mp}{\varepsilon}_{T_\delta} \dots \times \exp i 2\pi(\mathbf{Mj} \pm \varphi_{S_\gamma}^j \pm \varphi_{T_\delta}^j \pm \dots), \quad (58)$$

f'_j est le facteur de structure atomique réduit par le facteur de Debye-Waller (45)

$$f'_j = f_j \overline{\Pi}_j.$$

La réflexion sélective a lieu sur les ondes électroniques planes (ondes de densité)

$$i^n F_n(M \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \dots) \times \exp i 2\pi\left[(\pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta} \pm \dots)t - (\mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \dots)\mathbf{x}\right] \quad (59)$$

[10] Dans ma première étude, j'ai obtenu le même résultat en faisant deux approximations également D. C. p. 36 et 37.

formées par les oscillations atomiques S_γ, T_δ, ..., et pilotées par le vecteur d'onde :

$(\mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots)$ si la somme $(\pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\gamma} \pm \ldots)$ est positive;

$-(\mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots)$ si la même somme est négative.

Ce sont les ondes que l'on trouve par l'analyse harmonique de la densité électronique, au moyen de l'intégrale de Fourier, le cristal supposé infiniment grand, la charge électrique de l'électron prise pour charge unitaire.

Les ondes électroniques (59) réfléchissent sélectivement les rayons X incidents lorsque le vecteur $\mathbf{X}$ est égal à leur vecteur d'onde si la somme $(\pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\gamma} \pm \ldots)$ est positive, égal et opposé au même vecteur si cette somme est négative. La radiation réfléchie est dans le premier cas de fréquence accrue, dans le second de fréquence diminuée.

On envisage d'ordinaire les réflexions sélectives de Bragg sur les strates cristallines, mais on peut tout aussi bien les envisager sur les ondes électroniques, immobiles

$$F_M \exp i 2\pi \mathbf{M}\mathbf{x}, \quad F_M = \sum_j f'_j \exp i 2\pi \mathbf{M}\mathbf{j} \qquad (60)$$

vers lesquelles tendent les ondes progressives

$$F_M \exp i 2\pi(\nu' t - \mathbf{M}\mathbf{x}) \quad \text{ou} \quad F_M \exp - i 2\pi(\nu' t - \mathbf{M}\mathbf{x})$$

lorsque la fréquence ν' s'annule, et qui admettent donc pour vecteur d'onde $\mathbf{M}$ ou $-\mathbf{M}$. Effectivement, les réflexions sélectives de Bragg ont bien lieu lorsque

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \quad \text{ou} \quad \mathbf{X} = -\mathbf{M}.$$

Les mêmes oscillations harmoniques des atomes S_γ, T_δ, ..., en même nombre n, forment de la sorte une infinité de trains d'ondes électroniques (59). Parmi ces trains, ceux qui sont pilotés par des vecteurs d'onde

$$\pm(\mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots)$$

ne différant entre eux que par les translations $\mathbf{M}$ du réseau polaire, se rapportant donc à la même somme vectorielle

$$\mathbf{R} = \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots$$

rejettent la même radiation, de la même fréquence.

En conséquence, la même radiation, diffusée sous l'action des mêmes oscillations atomiques, est sujette à des réflexions sélectives qui ont lieu lorsque

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} + \mathbf{R} \qquad (\mathbf{R} \text{ constant}).$$

Comme les réflexions de Bragg, ces réflexions sélectives se répètent quand le vecteur de diffusion $\mathbf{X}$ croît par translation $\mathbf{M}$ du réseau polaire. Elles se répètent tant que $|\mathbf{M} + \mathbf{R}|$ reste inférieur à $\frac{2}{\lambda}$, mais avec des intensités différentes, proportionnelles à

$$|F_n(M \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \ldots)|^2,$$

et qui décroissent donc en gros lorsque $\mathbf{M}$ grandit.

L'effet Compton omis, toute la diffusion des rayons X résulte de réflexions sélectives sur des ondes électroniques. Car toute radiation diffusée prend seulement une intensité sensible lorsqu'elle est sélectivement réfléchie; sinon elle est en fait éteinte par interférence.

Le changement de fréquence subi par les rayons X lors de leur diffusion est déterminé par le nombre et la grandeur des quantums d'énergie thermique perdus et gagnés par les photons diffusés. On retrouve ce changement de fréquence, en faisant état de l'effet Doppler sur les rayons X *sélectivement réfléchis* par les ondes électroniques, progressives (59). D'où l'on déduit, par un calcul classique, compte tenu de l'aberration des rayons réfléchis, le pouvoir diffusant électronique donné plus haut (5), puis l'intensité de la radiation rejetée par un électron libre. C'est à la distance r de l'électron

$$i \frac{1}{r^2}\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 (r_0 \chi)^2. \qquad (61)$$

Nous exprimons l'intensité des radiations sélectivement réfléchies (57) en prenant pour unité l'intensité de la radiation rejetée dans la même direction par un électron libre. Cette unité n'est pas absolument constante. Elle varie avec la fréquence ν' de la radiation réfléchie.

SUR LES CHAMPS VECTORIEL ET PSEUDOVECTORIEL

Par K. H. TZOU.

Sommaire. — On étudie les champs décrits par un vecteur ou par un pseudovecteur, dont les quatre composantes, satisfaisant à l'équation du type Dalembertien, ne sont soumises à aucune condition supplémentaire. De tels champs, vectoriel et pseudovectoriel, représentent une superposition de quatre états de spin : trois de spin total 1 et un de spin 0. La séparation explicite de ces états de spin est effectuée en présence des interactions avec un champ spinoriel, par les couplages linéaires par rapport aux variables du champ vectoriel ou pseudovectoriel. On introduit ensuite, dans le formalisme multitemporel, la représentation d'interaction qui est simple à formuler grâce à l'absence de condition supplémentaire. On effectue la décomposition explicite des états de spin dans cette représentation et l'on déduit ainsi facilement la représentation d'interaction des champs vectoriel et pseudovectoriel à divergence nulle en interaction avec un champ spinoriel.

Introduction. — La description d'un champ mésique de spin n, entier, peut s'effectuer au moyen d'un tenseur de rang n, soumis à :

1° des équations fondamentales du type Dalembertien $(\square - \lambda^2)\,\psi_{ij} = 0$;

2° des conditions supplémentaires, qui sont d'ailleurs de deux sortes, les unes renfermant les dérivées premières des fonctions d'ondes, les autres étant constituées par des relations algébriques (traces).

Ainsi, un champ mésique vectoriel ψ_ρ est décrit par

$$(\square - \lambda^2)\,\psi_\rho = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \psi_\rho}{\partial x_\rho} = 0.$$

Une fonction d'onde constituée par toutes les composantes d'un tenseur de rang n, ne représente pas un champ de spin n mais un mélange. Le rôle des conditions supplémentaires est justement d'isoler dans ce mélange le champ de spin n et, ce faisant, de réduire l'énergie totale à une quantité essentiellement positive. L'équation obtenue en appliquant l'opérateur fondamental $(\square - \lambda^2)$ à toutes les composantes d'un tenseur, définit ainsi des champs qu'il semble intéressant d'étudier, en raison même de la simplicité de leur définition. Dans ce qui suit, nous nous bornerons aux champs décrits par un vecteur ou par un pseudovecteur A, satisfaisant à $(\square - \lambda^2)\,A = 0$, mais dont la divergence n'est pas nécessairement nulle, c'est-à-dire qui ne remplissent pas la condition supplémentaire.

Ces champs ont chacun quatre composantes, donc une de trop pour la description irréductible d'un champ de spin unité.

On peut aisément montrer que la composante éliminée par la condition supplémentaire correspond aux quanta de spin 0 et d'énergie négative. Le champ v. ou p. v. (1) sans condition supplémentaire représente donc une superposition de quatre états de spin : trois de spin total 1 et un de spin 0. La séparation explicite de ces états est effectuée en présence des interactions avec un champ spinoriel par trois couplages, linéaires par rapport aux variables du champ v. ou p. v. ou à leurs dérivées. Cette décomposition est complète : il n'y a pas d'interaction entre les états de spin 1 et 0, et ceux-ci interagissent séparément avec le champ spinoriel par les couplages habituels respectifs.

Nous adopterons le formalisme multitemporel [1]. C'est, en fait, grâce à ce formalisme covariant que l'on peut effectuer une étude complète du problème.

Nous introduirons ensuite la représentation d'interaction et effectuerons la décomposition explicite des états de spin dans cette représentation.

Nous pourrons ainsi en déduire facilement la représentation d'interaction des champs v. et p. v. à divergence nulle en interaction avec le champ spinoriel, ce problème étant beaucoup plus compliqué à formuler à cause de la condition supplémentaire [2]. L'élimination du couplage v. de l'interaction scalaire-spinorielle et l'équivalence des couplages p. s. et p. v. de l'interaction pseudoscalaire-spinorielle seront étudiées de façon parallèle à l'aide de transformations unitaires toutes semblables.

Séparation explicite des états de spin. — Soit $\mathcal{A}_\mu$ le vecteur ou le pseudovecteur du champ considéré et φ; φ^+ (spineurs) les variables du champ spinoriel. La fonction lagrangienne des deux champs en interaction est

$$\left.\begin{aligned}
\mathcal{L} &= \mathcal{L}^{(\mathcal{A})} + \mathcal{L}^{(\varphi)} + \mathcal{L}',\\
\mathcal{L}^{(\mathcal{A})} &= -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\rho}\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\rho} + K_0^2\,\mathcal{A}_\lambda \mathcal{A}_\lambda\right),\\
\mathcal{L}^{(\varphi)} &= -\hbar c\,\bar{\varphi}\left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + K\right)\varphi,\\
\mathcal{L}' &= k_0^{-1}\,\mathcal{S}\chi + \mathcal{J}_\mu \mathcal{A}_\mu + \frac{k_0^{-1}}{2}\,\mathcal{M}_{\mu\nu}\mathcal{F}_{\mu\nu} - \frac{k_0^{-2}}{2}\,\mathcal{S}^2,
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

(1) Champ v. (vectoriel) et p. v. (pseudovectoriel).

où

$$\bar{\varphi} = \varphi^+ \gamma_4, \qquad \chi = \frac{\partial \mathcal{A}_\mu}{\partial x_\mu}, \qquad \mathcal{F}_{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{A}_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \mathcal{A}_\mu}{\partial x_\nu},$$

$$\mathcal{S} = f \bar{\varphi} a \varphi, \qquad \mathcal{J}_\mu = e \bar{\varphi} a_\mu \varphi, \qquad \mathcal{M}_{\mu\nu} = g \bar{\varphi} a_{\mu\nu} \varphi.$$

a, a_μ, $a_{\mu\nu}$ sont égaux respectivement à 1, $i\gamma_\mu$, $\sigma_{\mu\nu}\left(=\frac{1}{2i}\left[\gamma_\mu, \gamma_\nu\right]\right)$ dans le cas vectoriel et égaux à $i\gamma_5 (= i\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4)$, $i\gamma_5\gamma_\mu$, $i\gamma_5\sigma_{\mu\nu}$ si $\mathcal{A}_\mu$ est p. v. $\mathcal{L}'$ introduit les trois couplages s., v., t. (ou p. s., p. v., p. t.). Le « self-couplage » ($\sim \mathcal{S}^2$) du champ spinoriel est introduit pour permettre une décomposition exacte des spins du champ $\mathcal{A}_\mu$ en ce qui concerne les interactions avec φ. Les équations des champs sont respectivement

$$(\square - K_0^2)\mathcal{A}_\mu = K_0^{-1} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x_\mu} - \mathcal{J}_\mu - K_0^{-1} \frac{\partial \mathcal{M}_{\mu\nu}}{\partial x_\nu}, \qquad (2)$$

et

$$\left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + K\right)\varphi = + \frac{1}{\hbar c}\mathcal{K}\varphi,$$

$$\left(\tilde{\gamma}_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} - K\right)\bar{\varphi} = - \frac{1}{\hbar c}\bar{\varphi}\mathcal{K},$$

où

$$\mathcal{K} = K_0^{-1} f a (\chi - K_0^{-1}\mathcal{S}) + e a_\mu \mathcal{A}_\mu + \frac{K_0^{-1}}{2} g a_{\mu\nu}\mathcal{F}_{\mu\nu}.$$

L'énergie et l'impulsion du champ $\mathcal{A}_\mu$ sont données par :

$$\mathcal{P}_\nu^{(\mathcal{A})} = \frac{1}{2c}\int_\sigma \left[\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\mu}\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\nu}\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\mu} - \delta_{\mu\nu}\left(\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\rho}\frac{\partial \mathcal{A}_\lambda}{\partial x_\rho} + K_0^2 \mathcal{A}_\lambda \mathcal{A}_\lambda\right)\right] d\sigma_\mu,$$

et le spin [3],

$$\mathcal{R}_{\mu\nu}^{(\mathcal{A})} = \frac{1}{c}\int_\sigma \left(\frac{\partial \mathcal{A}_\mu}{\partial x_\lambda}\mathcal{A}_\nu - \frac{\partial \mathcal{A}_\nu}{\partial x_\lambda}\mathcal{A}_\mu\right) d\sigma_\lambda.$$

σ est une surface à trois dimensions du genre espace dans l'espace-temps.

Examinons maintenant de quelle façon les états de spin du champ $\mathcal{A}_\mu$ peuvent être séparés de façon explicite. En l'absence d'interaction

$$K_0^2 \mathcal{A}_\nu = \frac{\partial \mathcal{F}_{\mu\nu}}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \chi}{\partial x_\nu}.$$

Lorsque $K_0 \neq 0$, $\mathcal{A}_\nu$ sera complètement déterminé si $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ et χ sont connus. Ainsi, si $\mathcal{A}_\mu$ est décomposé en deux champs composants, l'un à divergence nulle et l'autre à rotation nulle, le premier détermine $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ et le second χ de façon séparée. Écrivons donc $\mathcal{A}_\mu = \mathcal{B}_\mu + \mathcal{C}_\mu$, où

$$\frac{\partial \mathcal{B}_\mu}{\partial x_\mu} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial \mathcal{C}_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \mathcal{C}_\mu}{\partial x_\nu} = 0.$$

La rotation nulle de C_μ le réduit à un champ s. ou p. s. (ε), d'après

$$\mathcal{C}_\mu = K_0^{-1}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\mu}.$$

Donc $\mathcal{A}_\mu$ se décompose enfin en $\mathcal{B}_\mu$ et ε selon le schéma

$$\mathcal{A}_\mu = \mathcal{B}_\mu + K_0^{-1}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\mu}, \qquad \frac{\partial \mathcal{B}_\mu}{\partial x_\mu} = 0,$$

et l'on a

$$\chi = K_0 \varepsilon \qquad \text{et} \qquad \mathcal{F}_{\mu\nu} = \mathcal{G}_{\mu\nu} \qquad \left(\mathcal{G}_{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{B}_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \mathcal{B}_\mu}{\partial x_\nu}\right).$$

ε détermine ainsi la divergence de $\mathcal{A}_\mu$ et $\mathcal{B}_\mu$, indépendamment, la rotation. $\mathcal{B}_\mu$ a trois composantes indépendantes ($K_0 \neq 0$). Le schéma de décomposition est donc un changement de variables des $\mathcal{A}_\mu$ en $\mathcal{B}_\mu$ et ε.

En présence d'une interaction, le schéma doit être modifié pour le rendre compatible avec les équations des champs. D'après

$$\mathcal{A}_\mu = \mathcal{B}_\mu + K_0^{-1}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\mu}, \qquad (3)$$

l'équation (2) du champ $\mathcal{A}_\mu$ doit se décomposer en deux équations respectivement indépendantes de $\mathcal{B}_\mu$ et ε, qui permettent encore à $\mathcal{B}_\mu$ de satisfaire à une certaine condition supplémentaire de divergence. Ces deux équations sont en fait

$$(\square - K_0^2)\varepsilon = \mathcal{S} - K_0^{-1} b \qquad \left(b = \frac{\partial \mathcal{J}_\mu}{\partial x_\mu}\right)$$

et

$$(\square - K_0^2)\mathcal{B}_\mu = K_0^{-1}\frac{\partial b}{\partial x_\mu} - \mathcal{J}_\mu - K_0^{-1}\frac{\partial \mathcal{M}_{\mu\nu}}{\partial x_\nu},$$

d'où l'on tire

$$\frac{\partial \mathcal{B}_\mu}{\partial x_\mu} = K_0^{-1} b. \qquad (3\,a)$$

Le schéma (3) est ainsi complété par (3 *a*). Avec (3 *a*), l'équation du champ $\mathcal{B}_\mu$ se met sous la forme habituelle :

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{\mu\nu}}{\partial x_\mu} - K_0^2 \mathcal{B}_\nu = - \mathcal{J}_\nu + K_0^{-1}\frac{\partial \mathcal{M}_{\mu\nu}}{\partial x_\mu}.$$

Si $\mathcal{A}_\mu$ et $\mathcal{J}_\mu$ sont des vecteurs, $b = 0$ et donc $\frac{\partial \mathcal{B}_\mu}{\partial x_\mu} = 0$ même en présence des interactions avec φ. Avec la décomposition (3), (3 *a*)

$$\mathcal{K} = f a \varepsilon + K_0^{-1} e a_\mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\mu} + e a_\mu \mathcal{B}_\mu + \frac{K_0^{-1}}{2} g a_{\mu\nu}\mathcal{G}_{\mu\nu}.$$

Le champ $\mathcal{A}_\mu$ se décompose ainsi complètement en $\mathcal{B}_\mu$ et ε sans aucune interaction entre ceux-ci.

La fonction lagrangienne et les grandeurs physiques se décomposant aussi de façon explicite et exacte en deux parties correspondant respectivement à $\mathcal{B}_\mu$ et ε, en interaction séparément avec φ. A l'aide de (3), (3 *a*), on tire, à une 4-divergence près,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^{(\mathcal{B})} + \mathcal{L}^{(\varepsilon)} + \mathcal{L}^{(\varphi)} + \mathcal{L}'^{(\mathcal{B})} + \mathcal{L}'^{(\varepsilon)},$$

où

$$\mathcal{L}^{(\mathcal{B})} = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\mathcal{G}_{\rho\lambda}\mathcal{G}_{\rho\lambda} + K_0^2\mathcal{B}_\lambda\mathcal{B}_\lambda\right),$$

$$\mathcal{L}^{(\varepsilon)} = +\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\lambda}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\lambda} + K_0^2\varepsilon\varepsilon\right),$$

$$\mathcal{L}'^{(\mathcal{B})} = \mathcal{J}_\mu\mathcal{B}_\mu + \frac{K_0^{-1}}{2}\mathcal{M}_{\mu\nu}\mathcal{G}_{\mu\nu},$$

$$\mathcal{L}'^{(\varepsilon)} = \mathcal{S}\varepsilon + K_0^{-1}\mathcal{J}_\mu\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\mu}.$$

Dans la décomposition de $\mathcal{P}_\nu^{(\mathcal{A})}$ d'après (3), (3 *a*), l'énergie-impulsion du champ $\mathcal{B}_\mu$ est

$$\mathcal{P}_\nu^{(\mathcal{B})} = +\frac{1}{2c}\int_\sigma\left[\mathcal{G}_{\mu\lambda}\frac{\partial\mathcal{B}_\lambda}{\partial x_\nu} + \frac{\partial\mathcal{B}_\lambda}{\partial x_\nu}\mathcal{G}_{\mu\lambda} - \delta_{\mu\nu}\left(\frac{1}{2}\mathcal{G}_{\rho\lambda}\mathcal{G}_{\rho\lambda} + K_0^2\mathcal{B}_\lambda\mathcal{B}_\lambda\right)\right]d\sigma_\mu,$$

et celle du champ ε

$$\mathcal{P}_\nu^{(\varepsilon)} = -\frac{1}{2c}\int_\sigma\left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\mu}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\nu} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\nu}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\mu} - \delta_{\mu\nu}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\lambda}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\lambda} + K_0^2\varepsilon\varepsilon\right)\right]d\sigma_\mu.$$

Dans la décomposition du moment cinétique total du champ $\mathcal{A}_\mu$, le spin du champ $\mathcal{B}_\mu$ est

$$\mathcal{R}_{\mu\nu}^{(\mathcal{B})} = \frac{1}{c}\int_\sigma(\mathcal{G}_{\lambda\mu}\mathcal{B}_\nu - \mathcal{G}_{\lambda\nu}\mathcal{B}_\mu)\,d\sigma_\lambda,$$

tandis que le spin du champ ε est $\mathcal{R}_{\mu\nu}^{(\varepsilon)} = 0$. ε représente ainsi l'état du spin 0 d'énergie négative. Les états du spin 1 (champ $\mathcal{B}_\mu$) sont trois états d'énergie positive.

En théorie neutre, le couplage v. de l'interaction $\varepsilon - \varphi$ peut être complètement éliminé à l'aide de la transformation unitaire

$$\varphi \to \exp\left(\frac{ie\varepsilon}{\hbar c K_0}\right)\varphi, \qquad \bar{\varphi} \to \bar{\varphi}\exp\left(-\frac{ie\varepsilon}{\hbar c K_0}\right)$$

et l'équivalence des couplages p. s. et p. v. de l'interaction $\varepsilon - \varphi$ peut être effectuée par une transformation unitaire semblable [4] :

$$\varphi \to \exp\left(-\frac{ie\varepsilon}{\hbar c K_0}\gamma_5\right)\varphi, \qquad \bar{\varphi} \to \bar{\varphi}\exp\left(-\frac{ie\varepsilon}{\hbar c K_0}\gamma_5\right).$$

Représentation d'interaction. — La représentation d'interaction se caractérise par la séparation des interactions des champs avec les champs eux-mêmes dans la description de l'évolution du système. Ainsi, dans cette représentation, l'équation d'onde est caractérisée uniquement par un opérateur hamiltonien d'interaction, tandis que les champs eux-mêmes se comportent comme des champs libres, c'est-à-dire que les variables des champs obéissent aux équations correspondantes comme s'il n'y avait pas d'interactions. En général, la représentation d'interaction est déduite de la représentation d'Heisenberg à l'aide d'une transformation unitaire. Il s'agit d'abord de trouver l'opérateur hamiltonien d'interaction qui, dans le formalisme multitemporel, est nécessairement un scalaire et satisfait à la condition d'intégrabilité de l'équation d'onde. En cas d'interaction du champ v. à divergence nulle avec le champ spinoriel, il est difficile et compliqué de trouver cet opérateur d'interaction, même quand on considère seulement le couplage v. qui ne dépend pas des dérivées des variables des champs [2]. La raison en est justement la condition supplémentaire de divergence nulle du champ v. qui exige les relations de commutation dépendant des dérivées de la fonction δ. Si l'on abandonne cette condition supplémentaire, il est facile de formuler la représentation d'interaction même quand on prend également en considération les couplages s. et t. qui dépendent des dérivées des variables du champ v. Puis, à l'aide de la décomposition explicite du champ v. par rapport aux états de spin comme celle dans la représentation d'Heisenberg, nous déduirons facilement la représentation d'interaction du champ v. à divergence nulle en interaction avec le champ spinoriel. La situation est essentiellement pareille pour le champ p. v.

Soit $U(\sigma)$ la transformation unitaire pour le passage de la représentation d'Heisenberg à celle d'interaction. Les nouvelles variables des champs sont alors

$$A_\mu = U\mathcal{A}_\mu U^{-1}, \qquad \psi = U\varphi U^{-1}, \qquad \bar{\psi} = U\bar{\varphi}U^{-1};$$

et les relations de commutation et d'anticommutation

$$\left.\begin{aligned}&[A_\mu(x),\, A_\nu(x')] = i\hbar c\,\delta_{\mu\nu}\Delta_0(x-x'),\\&[\psi_\alpha(x),\, \bar{\psi}_\beta(x')] = \frac{1}{i}\left(\gamma_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu} - K\right)_{\alpha\beta}\Delta(x-x').\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Δ_0 et Δ sont les fonctions singulières définies respectivement avec K_0 et K. L'équation d'onde dans la représentation d'interaction s'écrit

$$i\hbar c\frac{\delta U(\sigma)}{\delta\sigma(x)} = H'(x,\sigma)\,U(\sigma).$$

H' est l'opérateur d'interaction, un scalaire qui satisfait à la condition d'intégrabilité de cette équation d'onde,

$$\frac{\delta H'(x,\sigma)}{\delta\sigma(x')} - \frac{\delta H'(x',\sigma)}{\delta\sigma(x)} = \frac{i}{\hbar c}[H'(x,\sigma),\, H'(x',\sigma)] \qquad (x,\, x' \text{ sur } \sigma).$$

Pour le système des champs $\mathcal{A}_\mu$ et φ,

$$\left.\begin{aligned}&H' = -K_0^{-1}SX - J_\mu A_\mu - \frac{K_0^{-1}}{2}M_{\mu\nu}F_{\mu\nu} + H''_2,\\&H''_2(x,\sigma) = -\frac{K_0^{-2}}{2}\int_\sigma M_{\mu\lambda}(x)\,M_{\nu\lambda}(x')\frac{\partial\Delta_0(x-x')}{\partial x_\mu}\,d\sigma'_\nu,\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

où X, $F_{\mu\nu}$, S, J_μ, $M_{\mu\nu}$ sont les grandeurs corres-

pondantes de χ, $\mathcal{F}_{\mu\nu}$, $\mathcal{S}$, $\mathcal{J}_\mu$, $\mathcal{M}_{\mu\nu}$ respectivement, mais définies avec les nouvelles variables A_μ, ψ, $\bar{\psi}$. Ces nouvelles variables satisfont toutes aux équations des champs libres correspondants.

La décomposition explicite des états de spin du champ A_μ est ici très simple du fait qu'il se comporte comme champ libre. Le schéma est évidemment

$$A_\mu = B_\mu + K_0^{-1} \frac{\partial \Sigma}{\partial x_\mu}, \qquad \frac{\partial B_\mu}{\partial x_\mu} = 0, \qquad (6)$$

Il s'applique au champ p. v. comme au champ v. B_μ et Σ satisfont aussi aux équations des champs libres et alors $X = K_0 \Sigma$ et $F_{\mu\nu} = G_{\mu\nu}$ $\left(G_{\mu\nu} = \frac{\partial B_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial B_\mu}{\partial x_\nu}\right)$. Ainsi, de (4) et (6), on déduit

$$[\Sigma(x), \Sigma(x')] = -i\hbar c\, \Delta_0(x - x'),$$

$$[B_\mu(x), B_\nu(x')] = +i\hbar c\left(\delta_{\mu\nu} - K_0^{-2}\frac{\partial^2}{\partial x_\mu\, \partial x_\nu}\right)\Delta_0(x - x').$$

Avec (6), l'opérateur d'interaction (5) devient

$$H' = -S\Sigma - K_0^{-1} J_\mu \frac{\partial \Sigma}{\partial x_\mu} - J_\mu B_\mu - \frac{K_0^{-1}}{2} M_{\mu\nu} G_{\mu\nu} + H''_2,$$

ou

$$H' = H'^{(\Sigma)} + H'^{(B)}, \qquad (7)$$

$$H'^{(\Sigma)} = -S\Sigma - K_0^{-1} J_\mu \frac{\partial \Sigma}{\partial x_\mu} - H''_1,$$

$$H'^{(B)} = -J_\mu B_\mu - \frac{K_0^{-1}}{2} M_{\mu\nu} G_{\mu\nu} + H''_1 + H''_2.$$

$H'^{(\Sigma)}$ et $H'^{(B)}$ satisfont tous deux et séparément à la condition d'intégrabilité de l'équation d'onde, si

$$H''_1(x, \sigma) = -\frac{K_0^{-2}}{2}\int_\sigma J_\mu(x) J_\nu(x') \frac{\partial \Delta_0(x - x')}{\partial x_\mu} d\sigma'_\nu.$$

Ici $H'^{(\Sigma)}$ et $H'^{(B)}$ sont respectivement l'opérateur d'interaction du système $\Sigma - \psi$ et celui du système $B_\mu - \psi$. Le champ A_μ se décompose ainsi en B_μ et Σ sans aucune interaction entre ceux-ci. Pour justifier que Σ et B_μ sont respectivement la variable du champ s. ou p. s. et celles du champ v. ou p. v. à divergence nulle dans la représentation d'interaction, il faut retourner encore à la représentation d'Heisenberg après la décomposition (6). En fait, on démontre facilement que les relations de transformation des variables de ces champs entre les deux représentations sont respectivement

$$\Sigma = U \varepsilon U^{-1},$$

$$B_\mu = U\left(\mathcal{B}_\mu - K_0^{-2}\int_\sigma \mathcal{J}_\lambda(x') \frac{\partial \Delta_0(x - x')}{\partial x_\lambda} d\sigma'_\mu\right) U^{-1}.$$

Ainsi sont déduites les représentations d'interaction des champs Σ et B_μ en interaction séparément avec le champ spinoriel.

Le second terme de $H'^{(\Sigma)}$ représente le couplage v. ou p. v. de l'interaction $\Sigma - \psi$. Il peut être éliminé à l'aide de la transformation unitaire suivante :

$$U(\sigma) \to R(\sigma) U(\sigma), \qquad R(\sigma) = \exp\left(\frac{i}{\hbar c K_0}\int_\sigma J_\mu \Sigma\, d\sigma_\mu\right).$$

Dans le cas du couplage v., cette élimination est complète et exacte. Le couplage p. v., après la transformation R, disparaît en faveur d'un couplage p. s. et des termes du 2e ordre et d'ordre supérieur.

Conclusion. — Le champ v. ou p. v. sans condition supplémentaire représente quatre états de spin, qui peuvent être séparés de façon explicite même en présence des interactions avec le champ spinoriel. Dans les problèmes physiques où interviennent simultanément les quanta de spin 1 et ceux de spin 0 en interaction avec les particules spinorielles, il est beaucoup plus simple de prendre directement tel champ v. ou p. v. pour ces quanta de spin 1 et 0 que d'employer les deux champs pour les deux espèces de quanta séparément. Dans le cas d'une masse propre nulle ($K_0 = 0$), la décomposition explicite des spins n'est pas possible. Le schéma (3), (3 *a*) (sans le facteur K_0^{-1}) devient la transformation de jauge, si $\mathcal{A}_\mu$ est un champ v. de masse propre nulle et obéit lui-même à la condition de divergence $\frac{\partial \mathcal{A}_\mu}{\partial x_\mu} = \mathcal{S}$. $\mathcal{A}_\mu$ est alors invariant de jauge, c'est-à-dire que $\mathcal{A}_\mu$ est équivalent à $\mathcal{B}_\mu$ $\left(\frac{\partial \mathcal{B}_\mu}{\partial x_\mu} = 0\right)$. La composante ε, dans ce cas limite, n'est pas un champ au sens de la quantification. Cela indique que la condition de Lorentz en électrodynamique est superflue dans les problèmes des processus de quanta virtuels.

La présente méthode peut être généralisée aux champs tensoriels de rang quelconque sans condition supplémentaire en ce qui concerne la décomposition explicite des états de spin, en introduisant cependant un second procédé de décomposition à l'aide de la condition de trace nulle. Chaque composante non nulle d'un champ tensoriel sans condition supplémentaire représente un état de spin bien défini, et les deux conditions supplémentaires (divergences et trace nulle) sont suffisantes pour la séparation explicite de tous les états de spin.

Manuscrit reçu le 26 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Tomonaga S. — *Progr. Theor. Physics*, 1946, **1**, 27.
Schwinger J. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1439.
[2] Belinfante F. J. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 66.
[3] Belinfante F. J. — *Physica*, 1939, **4**, 887.
Rosenfeld L. — *Acad. Roy. Belg. Classe Sc. Mém.*, 1940, **18**, n° 6.
Hill E. L. — *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 253.
[4] Dyson F. J. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 929.
Berger J. M., Foldy L. L. et Osborn R. K. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1061.

ÉTUDE DE LA BANDE $2\nu_3$ DE L'OXYDE AZOTEUX A 2,26 μ

Par M. G. AMAT, M. P. BARCHEWITZ
et Mme M. L. GRENIER-BESSON.

Laboratoire d'Infrarouge du P. C. B., Paris.

Sommaire. — Étude de la bande $2\nu_3$ de l'oxyde azoteux, enregistrée en utilisant un spectrographe à réseau-échelette et à cellule photorésistante. Étalonnage. Analyse de la structure rotationnelle. Comparaison des nombres d'onde observés et des nombres d'onde théoriques.

Nous avons étudié la structure rotationnelle de la bande $2\nu_3$ de l'oxyde azoteux à 4417 cm^{-1}. L'étalonnage de cette bande a été fait par comparaison avec les raies de la fondamentale ν_3 dont les nombres d'onde ont été déterminés récemment avec une excellente précision par H. W. Thompson et R. L. Williams [1].

Spectrographe. — Le système dispersif est un réseau à 300 traits/mm utilisé dans un double montage de Pfund [2]. La source est un filament de Nernst alimenté par une tension stabilisée. Le flux lumineux est modulé à 125 c/s.

Le spectrographe était utilisé dans le 1er ordre du réseau pour obtenir la fondamentale ν_3 et dans le 2e ordre pour obtenir l'harmonique $2\nu_3$. Dans le 1er cas, le récepteur était une cellule au tellurure de plomb, refroidie à l'air liquide; dans le 2e cas, une cellule au sulfure de plomb refroidie à la neige carbonique.

Étalonnage. — En vue de comparer les différents spectres obtenus (bandes ν_3 et $2\nu_3$), nous avons mis au point un système de repérage des positions du réseau parfaitement reproductible d'un spectre à l'autre. Nous avons cherché à éviter tout intermédiaire mécanique susceptible d'amener des glissements, en utilisant une méthode optique. Le montage est donné par la figure 1 : le faisceau de lumière parallèle réfléchi par le réseau R et correspondant à l'image centrale de la fente d'entrée est repris au moyen d'une lentille L de 4 m de distance focale de manière à former l'image de la fente sur une règle transparente A graduée en demi-millimètres.

Afin de concilier les exigences d'une précision convenable dans les pointés et d'un champ suffisant, un miroir concave M est placé derrière la règle et les observations sont faites au moyen d'une lunette mobile autour d'un axe vertical O. L'axe de rotation de la lunette est confondu avec l'image de l'axe de rotation du réseau et la lunette est mise au point sur l'image de la règle dans le miroir sphérique.

En visant dans la lunette les déplacements du spot sur la règle graduée, on obtient des repères que l'on inscrit sur le spectre en utilisant une plume auxiliaire fixée sur l'enregistreur. Les repères ainsi obtenus ne sont pas susceptibles de glisser d'un enregistrement à l'autre (1). Afin de s'en assurer, plusieurs enregistrements étaient faits pour chaque région du spectre :

— un enregistrement de la bande $2\nu_3$ dans le 2e ordre;

— un enregistrement de la bande ν_3 dans le 1er ordre;

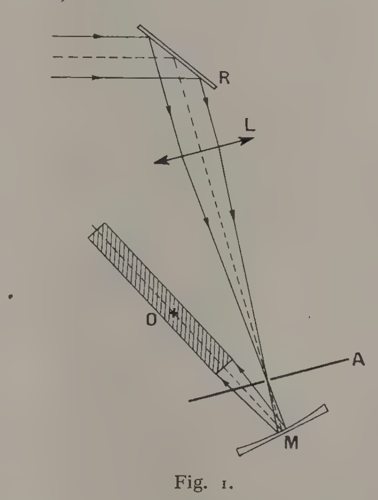


Fig. 1.

— un nouvel enregistrement de la bande $2\nu_3$ dans le 2e ordre.

Les nombres d'onde des raies de la bande $2\nu_3$ étaient alors obtenus à partir des nombres d'onde connus des raies de la bande ν_3, après avoir vérifié que les repères occupaient des positions identiques dans le 1er et le 3e enregistrement.

La reproductibilité était ainsi définie à 0,02 ou 0,03 cm^{-1} près.

(1) Cette méthode d'étalonnage suppose que l'échange des deux cellules n'amène pas de modification dans la position des repères. Ceci a été vérifié en enregistrant successivement la bande de la vapeur d'eau à 2,7 μ avec l'une et l'autre des cellules.

Rappel théorique. — 1° NIVEAUX D'ÉNERGIE. — L'énergie de vibration-rotation E de la molécule d'oxyde azoteux N_2O est définie par cinq nombres quantiques :

v_1, v_3, nombres quantiques de vibration relatifs aux deux vibrations non dégénérées ν_1, ν_3;

v_2, l_2, nombres quantiques de vibration relatifs à la vibration dégénérée ν_2 (2);

J, nombre quantique de rotation

$$E = G(v_1, v_2, v_3, l_2) + F(J, v_1, v_2, v_3),$$

où $G(v_1, v_2, v_3, l_2)$ représente l'énergie de vibration et $F(J, v_1, v_2, v_3)$ l'énergie de rotation.

L'*énergie de vibration* comptée à partir de celle du plus bas niveau ($G(0\,0\,0\,0) = 0$) est donnée par la formule (3) :

$$\begin{aligned} G_0(v_1, v_2, v_3, l_2) = {} & \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + \omega_3^0 v_3 \\ & + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 \\ & + x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 + x_{23} v_2 v_3 + g_{22} l_2^2. \quad (1) \end{aligned}$$

Les valeurs numériques des constantes figurant dans cette formule ont été déterminées par E. K. Plyler et E. F. Barker [3] et par G. Herzberg et L. Herzberg [4], [5]. Ces auteurs ont proposé deux systèmes de valeurs rassemblées dans le tableau I. Les valeurs inscrites sur la 1re ligne donnent des résultats plus satisfaisants pour les niveaux les plus bas de la molécule et les valeurs inscrites sur la 2e ligne, des résultats plus satisfaisants pour les niveaux élevés correspondant aux transitions observées par G. Herzberg et L. Herzberg dans l'infrarouge photographique.

TABLEAU I.

ω_1^0.	ω_2^0.	ω_3^0.	x_{11}.	x_{22}.
1 288,25	588,05	2 237,25	— 3,25	— 2,28
1 289,25	588,05	2 240,9	— 3,25	— 0,53
x_{33}.	x_{12}.	x_{23}.	x_{13}.	g_{22}.
— 13,75	4,75	— 12,45	— 26,15	3,03
— 15,6	1,95	— 14,7	— 28,15	3,03

Les constantes du tableau I ont été déterminées de façon à permettre le calcul de tous les niveaux de vibration de la molécule au moyen de la formule (1). Or cette formule n'est valable que pour les niveaux non perturbés par la résonance de Fermi-Dennison (4). Une théorie plus rigoureuse devrait tenir compte de cette résonance.

L'*énergie de rotation* est donnée par la formule :

$$F(J, v_1, v_2, v_3) = B_{v_1 v_2 v_3} J(J+1) - DJ^2(J+1)^2,$$

où

$$B_{v_1 v_2 v_3} = B_e - \alpha_1\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_2(v_2 + 1) - \alpha_3\left(v_3 + \frac{1}{2}\right)$$

si le niveau v_1, $v_2^{l_2}$, v_3 n'est pas perturbé par la résonance de Fermi-Dennison. B_e, constante rotationnelle relative à la position d'équilibre, est liée au moment d'inertie à l'équilibre I_e par la relation :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}.$$

Nous admettrons que la constante D, correspondant à la correction de force centrifuge, ne dépend pas du nombre quantique de vibration.

Dans le cas de la molécule d'oxyde azoteux, G. Herzberg et L. Herzberg d'une part, H. W. Thompson et R. L. Williams d'autre part, ont proposé des valeurs légèrement différentes pour les constantes B_e, α_1, α_2, α_3, D, intervenant dans la formule représentant l'énergie de rotation. Ces valeurs sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

	G. Herzberg et L. Herzberg.	H. W. Thompson et R. L. Williams.
B_e	0,42145	0,4213
α_1	0,00170	0,00168
α_2	—0,00022	—0,000258
α_3	0,00339	0,00343
D	$1{,}93.10^{-7}$	$1{,}85.10^{-7}$

2° SPECTRES DE VIBRATION-ROTATION. — Le nombre d'onde du centre d'une bande de vibration-rotation correspondant à une transition d'un niveau v_1'', $v_2''^{l_2''}$, v_3'', à un niveau v_1', $v_2'^{l_2'}$, v_3', est donné par :

$$\nu_0 = G_0(v_1', v_2', v_3', l_2') - G_0(v_1'', v_2'', v_3'', l_2''). \quad (2)$$

Dans ce qui suit, nous affecterons du signe ′ les constantes caractérisant le niveau le plus élevé, du signe ″ les constantes caractérisant le niveau le plus bas.

Dans le cas où le moment de transition de vibration est dirigé suivant l'axe de la molécule (bande parallèle), la structure rotationnelle comporte deux branches P et R correspondant respectivement à des variations $\Delta J = -1$, $\Delta J = +1$ du nombre quantique J.

Les nombres d'onde des raies appartenant à ces deux branches sont donnés par les formules :

$$P(J) = \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 + 4DJ^3,$$
$$R(J) = \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 - 4DJ^3,$$

où le nombre quantique J est celui correspondant au plus bas niveau d'énergie ($J = J''$).

(2) l_2 peut prendre les valeurs :

0 (état Σ^+), 2 (état Δ), ..., v_2 si v_2 est pair;
1 (état π), 3 (état Φ), ..., v_2 si v_2 est impair,

(3) Dans ce qui suit, le niveau correspondant sera représenté par le symbole v_1, $v_2^{l_2}$, v_3.

(4) Dans le cas de la molécule N_2O, les niveaux 1, 0°, 0 et 0, 2°, 0 possédant des énergies voisines et le même type de symétrie, il y aura résonance de Fermi-Dennison entre les niveaux Σ^+ :

$$(p, 0^0, v_3), \ (p-1, 2^0, v_3), \ \ldots, \ (0, 2p^0, v_3);$$

entre les niveaux π :

$$(p, 1^1, v_3), \ (p-1, 3^1, v_3), \ \ldots, \ (0, 2p+1^1, v_3);$$

Ces deux équations peuvent se ramener à une seule :

$$\nu \simeq \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 - 4Dm^3, \quad (3)$$

avec $m = -J$ pour la branche P et $m = J + 1$ pour la branche R.

Dans le cas de la bande parallèle $2\nu_3$ de l'oxyde azoteux, nous avons :

$$G_0(v''_1, v''_2, v''_3, l''_2) = 0,$$
$$\nu_0 = G_0(0, 0, 2, 0),$$
$$B' = B_{002}, \qquad B'' = B_{000}.$$

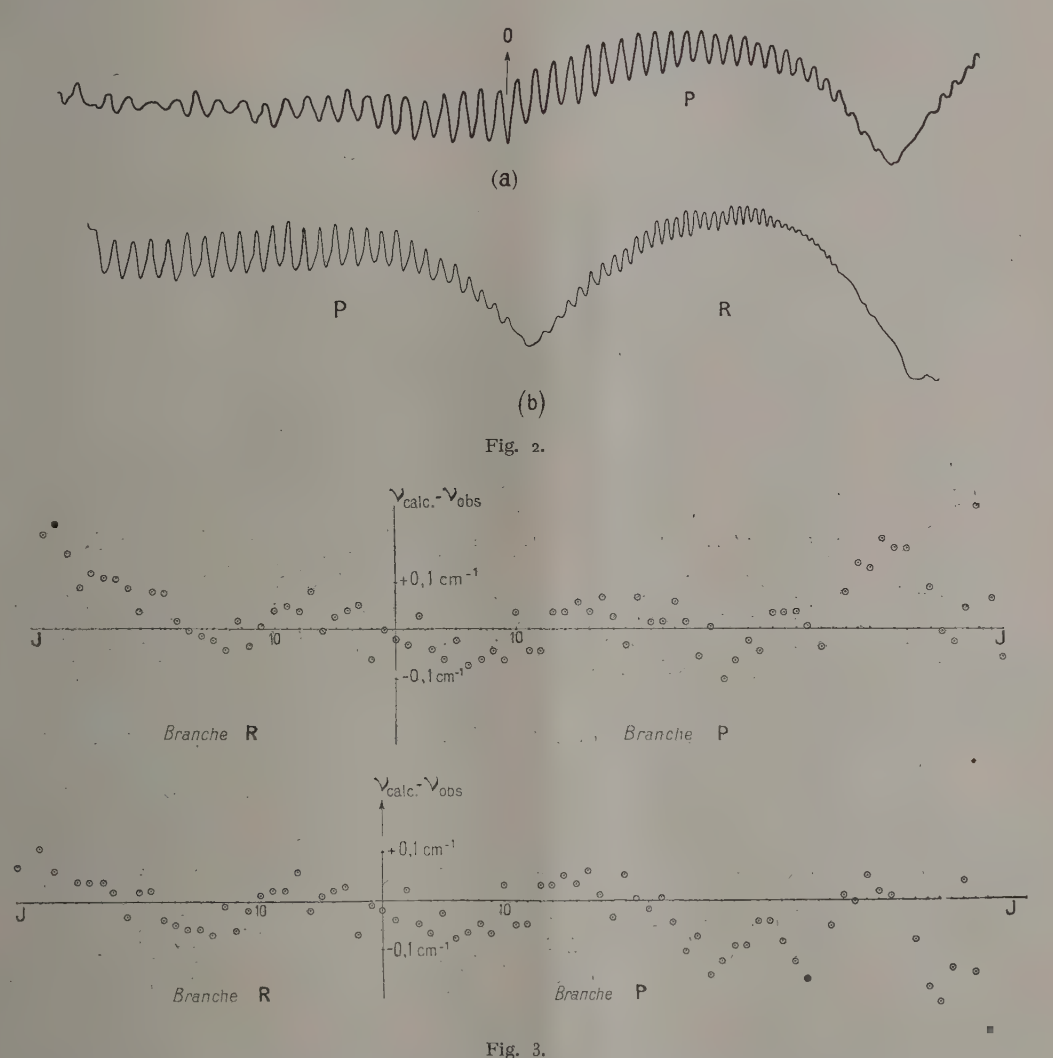


Fig. 2.

Fig. 3.

a. ν calculé à partir des constantes proposées par G. Herzberg et L. Herzberg; *b.* ν calculé à partir des constantes proposées par H. W. Thompson et R. L. Williams.

Résultats. — Le spectre de la bande $2\nu_3$ est représenté sur la figure 2. Les deux enregistrements *a* et *b* ont été faits sous des pressions différentes correspondant respectivement aux conditions d'observation optima de la branche P et de la branche R.

Les nombres d'onde observés pour les raies de rotation de la bande $2\nu_3$ sont rassemblés dans la 1re colonne du tableau III.

La courbe représentant ces nombres d'onde en fonction des valeurs de J permet de déterminer le centre de la bande $2\nu_3$:

$$\nu_0 = 4\,417,20 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}.$$

Il est possible, connaissant la valeur de ν_0 et celle des constantes B_e, α_1, α_2, α_3, D, d'utiliser la formule (3) pour calculer les nombres d'onde de chaque raie de rotation.

Nous avons calculé ces nombres d'onde (colonnes 2

Tableau III.

(Tous les nombres d'onde sont rapportés au vide).

	$\nu_{obs.}$		ν_{calc}(H. H.).		ν_{calc}(T. W.).	
	P(J).	*R(J).*	*P(J).*	*R(J).*	*P(J).*	*R(J).*
0	–	4 418,04	–	4 418,02	–	4 418,02
1	4 416,40	4 418,85	4 416,36	4 418,84	4 416,36	4 418,84
2	4 415,49	4 419,70	4 415,51	4 419,63	4 415,51	4 419,63
3	4 414,69	4 420,38	4 414,64	4 420,42	4 414,64	4 420,41
4	4 413,84	4 421,16	4 413,77	4 421,19	4 413,77	4 421,18
5	4 412,90	4 421,92	4 412,87	4 421,94	4 412,87	4 421,93
6	4 412,04	4 422,70	4 411,96	4 422,69	4 411,96	4 422,68
7	4 411,12	4 423,35	4 411,05	4 423,42	4 411,05	4 423,41
8	4 410,16	4 424,10	4 410,11	4 424,13	4 410,11	4 424,12
9	4 409,24	4 424,80	4 409,17	4 424,84	4 409,17	4 425,82
10	4 408,18	4 425,50	4 408,21	4 425,53	4 408,21	4 425,51
11	4 407,28	4 426,20	4 407,23	4 426,20	4 407,23	4 426,18
12	4 406,28	4 426,90	4 406,23	4 426,86	4 406,23	4 426,84
13	4 405,22	4 427,50	4 405,25	4 427,51	4 405,25	4 427,49
14	4 404,20	4 428,20	4 404,23	4 428,15	4 404,23	4 428,13
15	4 403,15	4 428,80	4 403,20	4 428,77	4 403,20	4 428,74
16	4 402,14	4 429,40	4 402,17	4 429,38	4 402,17	4 429,34
17	4 401,12	4 430,05	4 401,18	4 430,04	4 401,18	4 430,00
18	4 400,02	4 430,55	4 400,03	4 430,56	4 400,03	4 430,51
19	4 399,02	4 431,07	4 398,98	4 431,14	4 398,98	4 431,09
20	4 397,80	4 431,60	4 397,86	4 431,67	4 397,85	4 431,62
21	4 396,73	4 432,18	4 396,74	4 432,21	4 396,73	4 432,15
22	4 395,62	4 432,65	4 395,63	4 432,73	4 395,60	4 432,67
23	4 394,46	4 433,14	4 394,51	4 433,24	4 394,46	4 433,18
24	4 393,35	4 433,64	4 393,36	4 433,74	4 393,30	4 433,68
25	4 392,25	4 434,12	4 392,19	4 434,23	4 392,14	4 434,16
26	4 391,04	4 434,59	4 391,04	4 434,67	4 390,96	4 434,59
27	4 389,94	4 435,00	4 389,83	4 435,15	4 389,78	4 435,06
28	4 388,70	4 435,40	4 388,63	4 435,61	4 388,57	4 435,51
29	4 387,44	4 435,86	4 387,41	4 436,05	4 387,34	4 435,93
30	4 386,20		4 386,15	–	4 386,10	–
31	4 384,90	–	4 384,93	–	4 384,85	–
32	4 383,64	–	4 383,67	–	4 383,59	–
33	4 382,40	–	4 382,43	–	4 382,31	–
34	4 381,14	–	4 381,14	–	4 381,03	–
35	4 379,90	–	4 379,86	–	4 379,73	–
36	–	–	4 378,53	–	4 378,41	–
37	4 377,14	–	4 377,21	–	4 377,08	–
38	4 375,74	–	4 375,87	–	4 375,74	–
39	4 374,40	–	4 374,52	–	4 374,39	–
40	4 372,98	–	4 373,16	–	4 373,02	–
41	4 371,62	–	4 371,78	–	4 371,63	–
42	4 370,24	–	4 370,40	–	4 370,24	–
43	–	–	4 368,99	–	4 368,82	–
44	4 367,50	–	4 367,58	–	4 367,41	–
45	4 366,15	–	4 366,14	–	4 365,96	–
46	4 364,72	–	4 364,69	–	4 364,50	–
47	4 363,20	–	4 363,24	–	4 363,05	–
48	4 361,54	–	4 361,79	–	4 361,57	–
49	4 360,24	–	4 360,30	–	4 360,08	–
50	4 358,86	–	4 358,80	–	4 358,58	–

et 3 du tableau III) en prenant pour ν_0 la valeur déterminée ci-dessus; dans la colonne 2 du tableau III, les valeurs des constantes B_e, α_1, α_2, α_3, D utilisées sont celles proposées par G. Herzberg et L. Herzberg; dans la colonne 3, celles proposées par H. W. Thompson et R. L. Williams (*voir* tableau II).

Les écarts ν_{calc}-ν_{obs} sont représentés en fonction de J sur la figure 3. Les nombres d'onde expérimentaux semblent en meilleur accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des constantes de H. W. Thompson et R. L. Williams qu'avec les valeurs théoriques calculées à partir des constantes de G. Herzberg et L. Herzberg.

Toutefois, il semble que pour les valeurs de J élevées, des résultats meilleurs seraient obtenus en choisissant pour la constante α_3 une valeur légèrement plus forte. Il est à noter cependant (*fig.* 2 *a*) que le spectre présente dans cette région une structure complexe qui limite la précision des pointés.

Cette complexité peut s'interpréter en admettant que la bande $2\nu_3$ est superposée à la bande d'overlapping (5) correspondant à la transition II — II : 0, 1^1, 0 → 0, 1^1, 2. Le centre de cette deuxième bande (point o de la figure 2 *a*) est située vers 4 390 cm^{-1}.

Cette valeur est en bon accord avec la valeur théorique obtenue à partir des formules (1) et (2). On trouve, en effet, pour le nombre d'onde du centre de cette bande : 4 389,5 cm^{-1}, en utilisant les constantes inscrites sur la 2e ligne du tableau I.

Calcul de ω_3^0 et x_{33}. — La connaissance de la série de bandes $v_3\nu_3$ jusqu'à $v_3 = 6$ doit permettre de déterminer avec précision les constantes ω_3^0 et x_{33} intervenant dans la formule (1). En effet, ces bandes ne sont pas perturbées par le phénomène de résonance de Fermi-Dennison et la formule (1) leur est rigoureusement applicable.

Les valeurs des constantes inscrites dans la 1re ligne du tableau I ont été calculées par E. K. Plyler et E. F. Barker [3] à partir des nombres d'onde expérimentaux suivants :

$$\nu_3 = 2\,224,1 \text{ cm}^{-1}, \qquad 2\nu_3 = 4\,419,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces nombres d'onde étaient déterminés en pointant directement la lacune centrale de l'enveloppe des bandes sur des spectres obtenus avec une faible résolution. Comme l'ont noté G. Herzberg et L. Herzberg [4], ces valeurs ne permettent pas de calculer de façon satisfaisante les nombres d'onde des bandes de l'infrarouge photographique : $4\nu_3$, $5\nu_3$, $6\nu_3$.

Si l'on utilise pour les centres des bandes ν_3 et $2\nu_3$ des valeurs expérimentales plus précises déterminées à partir de la structure rotationnelle, à savoir :

$\nu_3 = 2\,223,75$ cm^{-1} H. W. Thompson et R. L. Williams [1],
$2\nu_3 = 4\,417,20$ cm^{-1} (*voir* plus haut)

on obtient pour x_{33} et ω_3^0 les valeurs suivantes :

$$x_{33} = -15,1, \qquad \omega_3^0 = 2\,238,8 \text{ cm}^{-1}.$$

Comme le montre le tableau IV, les nombres d'onde calculés à partir de ces valeurs sont en bon accord avec les nombres d'onde expérimentaux obtenus pour les bandes $4\nu_3$, $5\nu_3$, $6\nu_3$ (la valeur $x_{33} = -15,1$ est du reste voisine de celle proposée par G. Herzberg et L. Herzberg $x_{33} = -15,6$).

TABLEAU IV.

	Nombres d'onde	
Bande.	observés (cm^{-1}).	calculés (cm^{-1}).
ν_3	2 223,75	2 223,7
$2\nu_3$	4 417,20	4 417,3
$3\nu_3$	(6)	6 580,6
$4\nu_3$	8 714,15	8 713,8
$5\nu_3$	10 815,35	10 816,7
$6\nu_3$	12 891,10	12 889,4

Nous remercions vivement le Professeur H. W. Thompson, qui nous a donné communication, avant parution, de son article sur les bandes de vibration-rotation de l'oxyde azoteux [1].

Note ajoutée à la correction des épreuves. — Nous avons pris connaissance d'un article de A. E. Douglas et C. K. Møller (*J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 275), paru après le dépôt de notre manuscrit. Ces auteurs étudient également la structure fine de la bande $2\nu_3$ de l'oxyde azoteux. Il existe, en valeur relative, un excellent accord entre leurs résultats et les nôtres. Il faut noter, cependant, un décalage systématique de 0,3 cm^{-1} entre les deux séries de nombres d'onde observés.

(5) L'existence d'une telle bande d'overlapping a été observée par H. W. Thompson et R. L. Williams dans le cas de la fondamentale ν_3 (transition II — II; 0, 1^1, 0 → 0, 1^1, 1, superposée à la transition Σ^+_- — Σ^+ : 0, 0^0, 0 → 0, 0^0, 1).

(6) Le centre de la bande $3\nu_3$ n'a pas encore été déterminé à partir de la structure rotationnelle. En pointant la lacune de cette bande sur un spectre obtenu dans des conditions de résolution assez mauvaises, nous avons précédemment trouvé $3\nu_3 = 6\,588,9$ cm^{-1}. Ce résultat n'est pas en bon accord avec la valeur théorique figurant dans le tableau IV [6].

Manuscrit reçu le 19 janvier 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] THOMPSON H. W. et WILLIAMS R. L. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **220**, 435.
[2] BARCHEWITZ P., GRENIER-BESSON Mme M.-L. et AMAT G. — A paraître.
[3] PLYLER E. K. et BARKER E. F. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1827; *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 369.
[4] HERZBERG G. et HERZBERG L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1551.
[5] HERZBERG G. — Infra Red and Raman Spectra, D. Van Nostrand Company, New-York, 1945.
[6] GRENIER-BESSON M. L., AMAT G. et BARCHEWITZ P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1636.

LE NUCLÉIDE ^{28}Al ET LE NOMBRE MAGIQUE 14

Par M. E. NAHMIAS,

Laboratoire de Physique et Chimie nucléaire
du Collège de France.

Sommaire. — On montre que l'énergie totale de désintégration du nucléide ^{28}Al est de $4,58 \pm 0,15$ MeV et qu'il subsiste ainsi une anomalie de 1,4 MeV due à une discontinuité dans la packing fraction du ^{28}Si, en accord partiel avec les prévisions du modèle en couches de Maria Mayer, au sujet du nombre magique 14.

Introduction. — D'après le modèle en couches nucléaires de M. G. Mayer [1], la couche $d\frac{5}{2}$ devrait être remplie pour 14 particules, neutrons ou protons. Si le couplage spin-orbite pour les noyaux légers est suffisamment important et si l'on admet un potentiel sphérique (1) le nombre 14 devrait être un nombre magique. L'énergie de liaison de chaque nucléide contenant 14 neutrons (isotones, ^{25}Na, ^{26}Mg, ^{27}Al, ^{28}Si, ^{29}P) ou 14 protons (isotopes de Si) et *a fortiori* le $^{28}_{14}$Si^{14}, doublement magique, devrait être particulièrement élevée. Ces nucléides devraient présenter un défaut de masse anormalement grand par rapport à leurs voisins à couches non saturées.

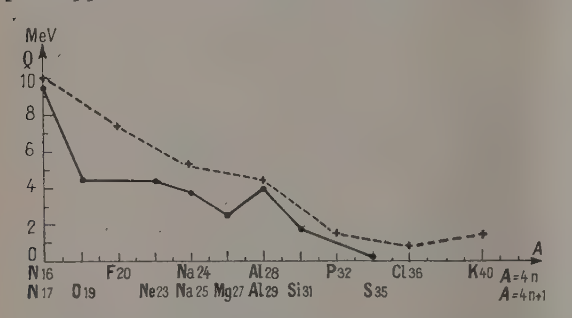


Fig. 1. — Énergies totales de désintégration, Q, en fonction du nombre de masse des nucléides de spin isotopique $T_z = 1$ (courbe supérieure) ou $T_z = \frac{3}{2}$ (courbe inférieure). On a porté sur ces courbes nos résultats expérimentaux pour ^{28}Al, $Q = 4,58$ MeV et pour ^{29}Al, $Q = 3,97$ MeV. Cette dernière valeur a été obtenue dans les expériences décrites dans l'article suivant [10].

Il en résulterait, dans les transitions β, aboutissant au Si, des énergies totales de transition, Q, particulièrement élevées.

C'est bien ce que l'on observe, dans une certaine mesure. Si l'on porte sur un graphique Q en ordonnées et le nombre de masse A en abscisse, en groupant (voir *fig.* 1) d'une part les radioéléments de spin isotopique $T = \frac{N-Z}{2} = 0$ ou 1 (^{16}N, ^{20}F, ^{24}Na, ^{28}Al, ^{32}P, ^{36}Cl, ^{40}K) et d'autre part ceux de spin isotopique fractionnaire (^{17}N, ^{19}O, ^{23}Ne, ^{25}Na, ^{27}Mg, ^{29}Al, ^{31}Si, ^{35}S, on obtient deux courbes assez régulières avec toutefois deux points expérimentaux nettement au-dessus de celles-ci [2]. Le premier point anormal est celui du nucléide ^{28}Al, avec une énergie totale observée de $Q_1 = 4,6 \pm 0,1$ MeV, présentant ainsi une anomalie de l'ordre de 1,4 MeV et le second point est celui de ^{29}Al avec $Q_2 = 3,7 \pm 0,1$ MeV et dépassant la courbe de 1,7 MeV.

Les valeurs « anormalement » élevées des Q observés ne s'accordaient pas avec les masses atomiques admises avant 1946. L'accord, au contraire, est excellent avec les valeurs trouvées depuis au spectrographe de masse par Duckworth et ses collaborateurs [3] et qui sont :

$$^{28}\text{Si} = 27,9858.0 \pm 9;$$

En utilisant Q_1, on tire

$$^{28}\text{Al} = 27,990.74 \pm 20,$$

confirmée par ailleurs par la réaction ^{27}Al (d, p) ^{28}Al [4] qui donne :

$$^{28}\text{Al} = 27,990.49 \pm 11.$$

Si ces deux valeurs élevées des énergies disponibles sont conformes à la théorie des couches de M. Mayer, il reste à expliquer : 1° pourquoi l'écart (1,4 MeV) est plus petit, lors de la formation de ^{28}Si, doublement magique, alors qu'il devrait être plus grand que l'écart $^{29}\text{Al} \to {}^{29}\text{Si}$.

2° pourquoi les nucléides $^{25}_{11}\text{Na}^{14} \to {}^{25}_{12}\text{Mg}^{13}$, et $^{27}_{12}\text{Mg}^{15} \to {}^{27}_{13}\text{Al}^{14}$, contenant cette fois 14 neutrons

(1) Dans le cas du trou de potentiel rectangulaire, et couplage spin-orbite, on a les couches saturées à 2, 8, 20, 28, 50, 82 et 126 nucléons, la configuration $d\frac{5}{2}$ à 14 nucléons étant une sous-couche saturée. Dans le cas du trou de potentiel sphérique et couplage spin-orbite, on a les couches saturées à

$$\left[\sum_{i=0}^{i=n-1} (i+1)(i+2)\right] + 2\left(n+\frac{1}{2}\right)+1$$

c'est-à-dire à 6, 14, 28, 50, 82 et 126 nucléons. On voit que pour $n = 2$ on a une couche saturée à 14 nucléons, donc un vrai nombre magique.

ne présentent-ils pas d'anomalie dans leur énergie respective de désintégration ? Dans le premier cas devrait observer un ΔQ négatif tandis que dans le second ΔQ devrait être positif. L'indépendance des charges dans les forces nucléaires est pourtant bien établie dans ces parages, l'anomalie observée avec le ^{29}P ayant été infirmée récemment [5].

Il était donc intéressant de vérifier, avec une technique différente de celles jusqu'ici employées, les rayonnements émis par les nucléides ^{28}Al et ^{29}Al.

Schéma de désintégration de ^{28}Al. — Grâce aux facilités accordées obligeamment par le C.E.A.,

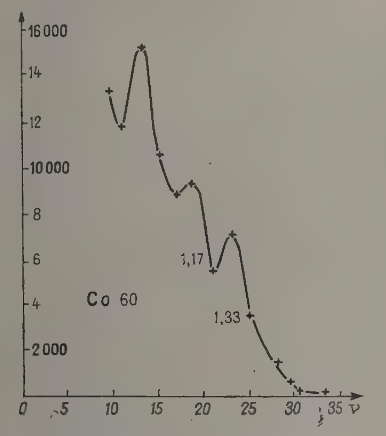


Fig. 2. — ^{60}Co. Raies photoélectriques à 23,5 V, soit 1,33 MeV et à 19 V, soit 1,17 MeV.

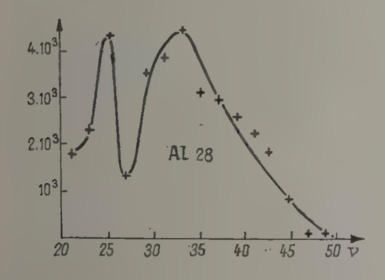


Fig. 3. — ^{28}Al. Raie photoélectrique à 32,5 V, soit 1,83 MeV.

j'ai irradié à maintes reprises, de l'aluminium pur à plus de 99,99 pour 100, pendant 2 mn, avec un flux total de neutrons lents de $1{,}2 \cdot 10^{12}$ par centimètre carré, dans un canal de la pile Zoé. La réaction ^{27}Al (n, γ) a une section de capture assez élevée de 0,2 barn [6]. J'ai également irradié à la pile de Châtillon 10 mg de ^{28}Si enrichi à plus de 99 pour 100, fourni sous forme de SiO_2 par A.E.R.E. Harwell, à l'intérieur d'un cylindre d'uranium. On a ainsi la réaction avec les neutrons rapides de fission de l'U : ^{28}Si (n, p) ^{28}Al.

Le rayonnement γ de ^{28}Al était ensuite analysé au moyen d'un spectromètre à cristal de NaI (Tl) couplé avec un EMI 5 311. L'étalonnage (voir

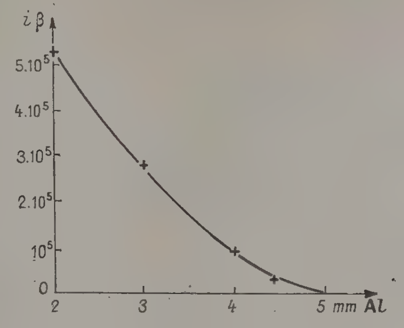


Fig. 4. — Courbe d'absorption des particules β de ^{28}Al.

fig. 2) de l'appareil était fait avec les raies photoélectriques de ^{60}Co : 1,33 et 1,17 MeV et celle du ^{22}Na : 1,27 MeV. Ces trois points suffisent à établir la relation linéaire, dans cette bande d'énergies, entre les indications du discriminateur et les énergies des pics photoélectriques. On trouve respectivement : 23,5, 19 et 22,5 V. Pour le pic photoélectrique de ^{28}Al (voir *fig.* 3) on trouve 32,5 V, ce qui donne une énergie de $1{,}83 \pm 0{,}05$ MeV, en bon accord avec celle donnée par Bleuler et Zunti [7].

J. Rutherglen et collaborateurs [8] viennent également de confirmer, par la réaction ^{27}Al (p, γ) ^{28}Si, le spin de ^{27}Al étant connu et égal à $\frac{5}{2}$, qu'il existe, parmi les états excités de ^{28}Si un niveau 2 (pair) à 1,80 MeV.

Simultanément à ces mesures des impulsions de fluorescence dans NaI, on comptait les particules β devant un Geiger à fenêtre de 10 mg/cm², relié à une échelle de 1000. Le discriminateur du spectromètre à cristal étant placé sur la raie de 1,8 MeV de ^{28}Al, c'est-à-dire à 32,5 V, on envoyait ses impulsions, avec celles du Geiger, à un appareil à coïncidences actionnant une échelle de 100. En plaçant des absorbants entre la source radioactive et le

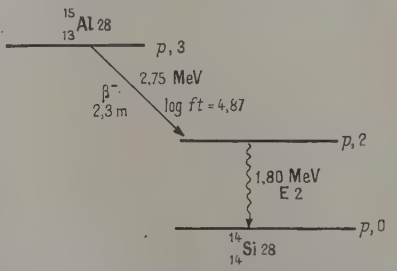


Fig. 5. — Schéma de désintégration de ^{28}Al (*p* indique une parité pure).

Geiger on observe une décroissance dans les coïncidences $\beta\gamma$ et un rapport $\frac{\beta}{\beta\gamma}$ sensiblement constant.

Ainsi avec 4 mm d'Al comme absorbant on totalisait 95 000 c. pendant une période au Geiger et 293 coïncidences, tandis qu'avec 4,4 mm d'Al on totalisait, durant la seconde période, et compte tenu de la décroissance de la source, 35 000 c. au Geiger et 110 coïncidences. Le rapport $\frac{\beta}{\beta\gamma}$ est ainsi de 324 dans le premier cas et de 318 dans le second. Il y a donc bien un γ pour chaque particule β.

La courbe d'absorption des particules β a été établie comme suit. La source de ^{28}Al placée devant un Geiger relié à une échelle de 1000, était mesurée pendant une période avec un absorbant de 4,4 mm d'Al. La seconde période de décroissance était intégrée avec un absorbant de 4 mm, la troisième avec 3 mm et la quatrième avec 2 mm. Les chiffres, corrigés de la décroissance et du temps mort du Geiger donnent un parcours R extrapolé (voir *fig.* 4) de 5 mm d'Al, soit 1,35 g/cm². En utilisant la formule empirique de Feather, modifiée par Glendenin :

$$E = \frac{R + 0{,}133}{0{,}54},$$

on déduit pour l'énergie maximum du spectre β :

$$E = 2{,}75 \pm 0{,}1\ \text{MeV}.$$

On a par conséquent (voir *fig.* 5) pour l'énergie totale de désintégration de ^{28}Al :

$$Q = 2{,}75 + 1{,}83 = 4{,}58 \pm 0{,}15\ \text{MeV}.$$

L'anomalie signalée précédemment est donc bien réelle en ce qui concerne le nucléide ^{28}Al. Tout récemment Olsen et O'Kelly [9] ont trouvé pour l'énergie maximum du spectre p de ^{28}Al :

$$2{,}878 \pm 0{,}014\ \text{MeV}$$

Avec cette valeur de E_m et avec $E_\gamma = 1{,}83$, on aurait

$$Q = 4{,}70 \pm \text{MoV}$$

ce qui donne une anomalie ΔQ de 1,5 MeV encore bien inférieure à celle de 2 MeV relative à ^{29}Al [10].

J'adresse mes remerciements à M. F. Perrin, Haut Commissaire à l'Énergie atomique et à MM. Ertaud, Beaugé et Viénot de la pile de Châtillon, et à M. F. Joliot, directeur du laboratoire de Physique et Chimie nucléaire du Collège de France pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Manuscrit reçu le 18 février 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mayer M. G. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 16.
[2] Seidlitz, Bleuler et Tendam. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 861.
[3] Duckworth et coll. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 188 et 402.
[4] Allan et Clavier. — *Nature*, 1946, **158**, 832.
[5] Nahmias et Yuasa. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2399.
[6] Serren et coll. — *Phys. Rev.*, 1949, **72**, 892.
[7] Bleuler et Zunti. — *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, 195.
[8] Rutherglen J. et al. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67** A, 109.
[9] Olsen J. L. et O'Kelly G. D. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1125.
[10] Nahmias et Wapstra. — Article suivant. *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 570.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 570.

LE NUCLÉIDE ^{29}Al ET LE NOMBRE MAGIQUE 14

Par M. E. NAHMIAS,
Laboratoire de Physique et Chimie nucléaire
du Collège de France.

et A. H. WAPSTRA,
Laboratoire de Recherches nucléaires, Amsterdam.

Sommaire. — On montre que l'énergie totale de désintégration du nucléide ^{29}Al est de 3,97 ± 0,15 MeV et qu'il subsiste ainsi une anomalie de près de 2 MeV due à une discontinuité dans le packing fraction de ^{29}Si, en accord partiel avec les prévisions du modèle en couches de M. Mayer, au sujet du nombre magique 14.

Poursuivant la recherche exposée dans l'article précédent [1], nous avons irradié du Mg avec le faisceau de particules α du synchro-cyclotron Philips d'Amsterdam. On obtient, par réaction (α, p) les nucléides ^{28}Al et ^{29}Al. On dissout rapidement le Mg irradié et l'on précipite l'aluminium par l'oxine à pH 5. Le précipité est placé devant un cristal de Na I (Tl) avec photomultiplicateur Dumont.

L'étalonnage (*fig.* 1, 2 et 3) de ce spectromètre est fait avec les raies du ^{60}Co (1,33 et 1,17 MeV), du ^{65}Zn (1,12 MeV), du ^{22}Na (1,28 MeV) et du ^{24}Na

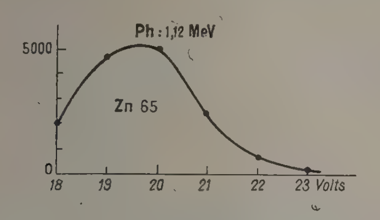


Fig. 1. — ^{65}Zn. Raie photoélectrique de 1,12 MeV.

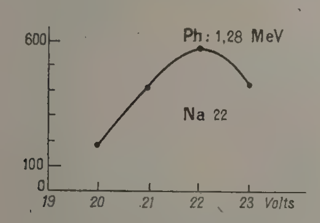


Fig. 2. — ^{22}Na. Raie photoélectrique de 1,28 MeV.

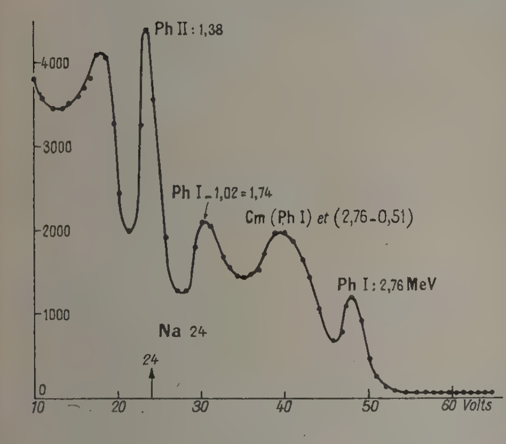


Fig. 3. — Spectre de scintillation des rayons γ du ^{24}Na.

(2,76 et 1,38 MeV). On trouve (*fig.* 4 et 5) pour les raies photoélectriques ^{29}Al les valeurs : 1,31 et 2,42 MeV. On retrouve [1] aussi la raie photoélectrique ^{28}Al, que l'on peut suivre par sa période de décroissance, à 1,80 MeV (*fig.* 6).

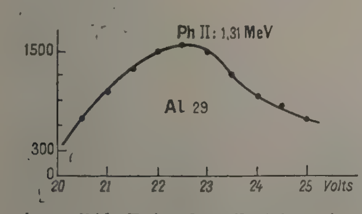


Fig. 4. — ^{29}Al. Raie photoélectrique à 1,31 MeV.

On mesure ensuite, après décroissance du ^{28}Al, au moyen de deux compteurs de Geiger, d'une part les γ, d'autre part les β, ainsi que les coïncidences βγ. On obtient le tableau suivant :

Absorbant (mg/cm²).	Nombre de β à t_0 N_β.	Nombre de coïncidences vraies à t_0 N_c.	$\frac{N_c}{N_\beta}.10^3$.
590......	5 000	11 ± 3	2,2 ± 0,6
373......	13 000	20 ± 5	1,5 ± 0,4
295......	17 000	17 ± 5	1,0 ± 0,3
225......	23 000	40 ± 8	1,7 ± 0,4
150......	30 000	43 ± 10	1,4 ± 0,3
0........	120 000	100 ± 20	0,8 ± 0,2

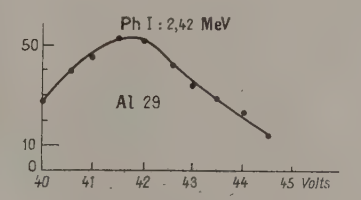


Fig. 5. — ^{29}Al. Raie photoélectrique à 2,42 MeV.

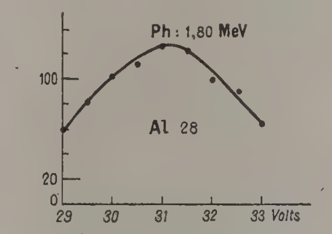


Fig. 6. — ^{28}Al. Raie photoélectrique à 1,80 MeV.

Le rapport $\frac{N_c}{N_\beta}.10^3$ calculé donne :

— pour les β les plus abondants (75 pour 100) et de plus de 2,4 MeV : 2,4 (première ligne);

— pour les β les moins abondants (25 pour 100) et de moins de 1,5 MeV : 1,2 (lignes 2, 3, 4 et 5) en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans une seconde expérience, on remplace le compteur Geiger γ par un spectromètre à NaI comptant uniquement les γ au delà de 1,6 MeV. Pour éliminer l'erreur sur la détermination de $E^{\beta}_{\max}$, due à l'épaisseur de la source de ^{29}Al, on humecte celle-ci avec une goutte d'une solution de ^{32}P ($E^{\beta}_{\max} = 1,7$ MeV et pas de γ). On mesure ainsi : 1° les coïncidences N_c entre les β et les γ de plus de 1,6 de ^{29}Al, en fonction de l'absorption des β par des écrans d'aluminium; 2° l'absorption des β de ^{32}P, dans des conditions analogues (géométriques et d'épaisseur de source).

Le tableau suivant résume ces expériences :

Absorbant (mg/cm²).	Nombre de β, ^{29}Al à $t = 0$.	Nombre de coïncidences.	β de ^{32}P.
0...........	38 000	76 ± 6	7 600
75.........	20 500	31 ± 3	2 950
150........	14 000	13 ± 3	1 630
225........	11 500	8 ± 3	960
295........	8 800	6 ± 2	570

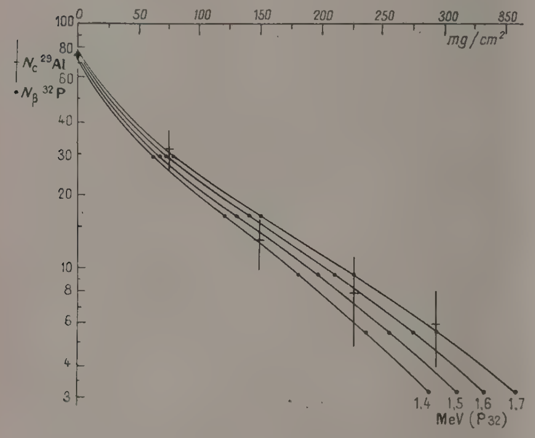


Fig. 7. — ^{29}Al. Absorption des particules β qui sont en coïncidence avec les rayons γ de 2,42 MeV (+) et absorption des particules β de ^{32}P (normalisation avec les coïncidences β — γ de ^{29}Al pour une épaisseur d'écran nulle). On a admis la possibilité de quatre valeurs de l'énergie maximum du spectre β de ^{32}P (.).

On a porté sur le graphique de la figure 7 le nombre de coïncidences en fonction de l'épaisseur de l'absorbant et, d'autre part, les courbes d'absorption de ^{32}P, normalisées avec celle de ^{29}Al pour une épaisseur d'écran nulle, en prenant quatre valeurs pour l'énergie maximum du spectre β de ^{32}P : 1,4; 1,5; 1,6 et 1,7 MeV, cette dernière valeur étant toutefois la plus proche des valeurs admises. On remarque ainsi que les points expérimentaux de ^{29}Al sont mieux groupés sur une courbe d'absorption dont le $E^{\beta}_{\max}$ serait voisin de $1,55 \pm 0,1$ MeV.

On déduit donc pour l'énergie totale de désintégration de ^{29}Al :

$$Q = 2,42\,(\pm 0,05) + 1,55\,(\pm 0,10) = 3,97 \pm 0,15 \text{ MeV}$$

(voir *fig.* 8).

L'anomalie signalée [2] est donc non seulement confirmée, mais portée de $\Delta Q = 1,7$ à $\Delta Q = 2 \pm 0,15$ MeV. Avec la valeur de

$$^{29}\text{Si} = 28,985.80 \pm 10$$

donnée par Duckworth et collaborateurs [3] et $Q = 3,97$ MeV, on tire la masse

$$^{29}\text{Al} = 28,990.06 \pm 20.$$

On peut aussi en déduire pour ^{29}P, qui aboutit [4] par émission β^+ de 3,9 MeV + 2 mc^2 à ^{29}Si, la masse

$$^{29}\text{P} = 28,991.17 \pm 20.$$

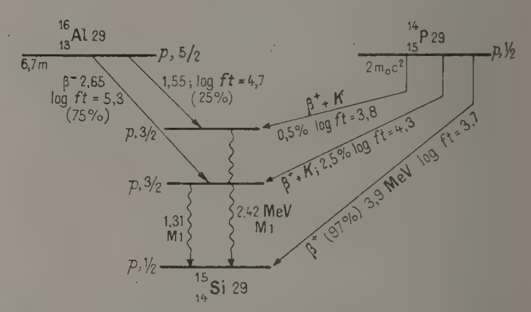


Fig. 8. — Schémas de désintégration de ^{29}Al et ^{29}P (p, parité paire).

L'un de nous (M. N.) remercie le Professeur J. C. Bakker, le professeur Aten Jr. et leurs collaborateurs de la Société Philips pour l'hospitalité reçue au laboratoire du synchrocyclotron, et le Professeur Joliot pour avoir rendu possible ce séjour à Amsterdam. Nous sommes redevables des séparations chimiques à MM. J. Mérinis et van der Plas.

Manuscrit reçu le 18 février 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Nahmias M. E. *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 568.
[2] Seidlitz, Bleuler et Tendam. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 861.
[3] Duckworth et coll. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 188 et 402.
[4] Nahmias et Yuasa. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2399.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

LE POUVOIR SÉPARATEUR THÉORIQUE DE L'OBJECTIF A IMMERSION ÉLECTROSTATIQUE

Par Albert SEPTIER,
Laboratoire de Radioélectricité
de la Faculté des Sciences de Paris.

1. Principe. Description. — Le système optique des microscopes électroniques à transmission est analogue à celui des microscopes optiques ordinaires : un faisceau d'électrons rapides remplaçant le faisceau lumineux, traverse l'objet et est ensuite focalisé par une série de lentilles électrostatiques ou magnétiques.

Le microscope électronique à émission présente

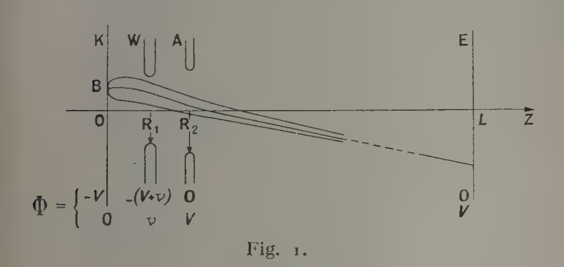


Fig. 1.

une différence essentielle : pour examiner une surface on utilise les électrons émis par elle. Ces électrons quittent l'objet avec des vitesses presque nulles, correspondant à des énergies de 0,1 à 0,2 eV dans le cas des cathodes chaudes, de quelques électrons-volts pour les cathodes photoélectroniques. Le système optique aura deux fonctions : les accélérer et les focaliser. Ces deux fonctions peuvent être séparées, ou associées dans un même dispositif. C'est cette dernière solution qui fut adoptée la première et qui a subsisté dans tous les microscopes à émission électrostatiques construits depuis 1932 : elle conduit à l'objectif spécial dénommé *objectif à immersion* (*fig.* 1).

L'objet ou cathode K, plan et équipotentiel, constitue la première électrode. Deux électrodes planes parallèles W et A (wehnelt et anode), percées de trous de rayons R_1 et R_2, constituent le dispositif accélérateur et focalisateur. K est portée à la haute tension négative prise arbitrairement égale à $(-V)$ et W à une tension voisine $-(V+v)$ avec $v > 0$ ou < 0. L'anode A est réunie à la masse. Par la suite l'origine des potentiels sera prise sur K. Nous aurons alors les trois valeurs :

$$V_K = 0, \qquad V_W = v \qquad \text{et} \qquad V_A = V.$$

Les électrons qui quittent K avec une vitesse non nulle peuvent être considérés comme accélérés sous une différence de potentiel Φ_0. L'indice de réfraction du milieu est $n_1 = 0$ ou $n_1 = \sqrt{\Phi_0}$ sur K, et $n_2 = \sqrt{V}$ dans l'espace image. Le rapport $\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{\Phi_0}{V}}$ est très faible, de l'ordre de quelques millièmes au maximum. Cette différence d'indice entre les milieux image et objet explique la dénomination de l'objectif.

2. Propriétés optiques. — Il existe une autre différence essentielle avec la microscopie par transmission : les électrons quittent la cathode avec des vitesses différentes et sous des angles quelconques θ_0, répartis de 0 à 90°. Ils ont une répartition maxwellienne des vitesses, et si l'on considère que les électrons de grande vitesse sont en nombre infiniment petit, on peut considérer qu'on a un spectre de vitesses continu, très étroit, centré sur une vitesse la plus probable correspondant à une différence de potentiel accélératrice Φ_0 (pour simplifier nous emploierons toujours par la suite l'expression : une vitesse $\overline{\Phi_0}$). En fonction de l'angle θ^0, l'émission suit la loi de Lambert.

Les électrons issus sous un angle quelconque de K, auront leurs trajectoires recourbées dès la sortie, par suite de l'existence d'un champ électrostatique E_0 très fort régnant à la surface de la cathode (plusieurs milliers de volts par centimètre en général). Si l'on suppose, par exemple, que $\Phi_0 = 0,1$ V et que E_0 est constant sur une très faible longueur : 0,1 mm par exemple, les trajectoires extérieures seront des arcs de paraboles (*fig.* 2). Avec $E_0 = 6\,000$ V/cm nous n'avons plus, à 0,1 mm de K que $\alpha = 2.10^{-2}$ rad, et le diamètre du pinceau est de $2 r_{\Delta z} = 4.10^{-3}$ mm. Ces trajectoires seront par la suite toujours très proches de la trajectoire moyenne (correspondant à

un angle d'émission θ_0 nul) et très peu inclinées sur elle. La mise au point aura lieu dans le plan E où les trajectoires extérieures viendront recouper la trajectoire moyenne.

L'expérience montre que l'action du wehnelt est

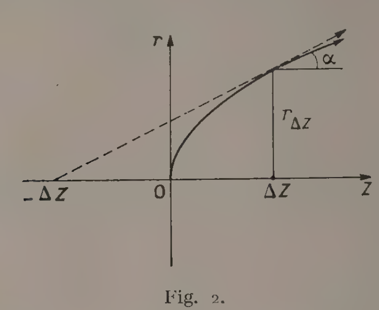


Fig. 2.

prépondérante dans tout l'espace KW : une variation faible de v agit fortement sur la répartition du potentiel au voisinage de K. Cette électrode pourra ainsi servir à la mise au point fine de l'image; il suffira de faire varier légèrement v pour chaque position de K lorsque celle-ci se déplace.

La répartition de potentiel dans l'objectif a l'aspect représenté figure 3. Il y a convergence de O à B,

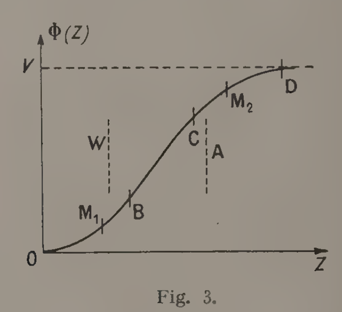


Fig. 3.

très forte, car les électrons sont lents, puis divergence faible de C à D, car en C les électrons ont une vitesse de l'ordre de 0,75 V.

Remarque. — Les propriétés de convergence d'une répartition de potentiel quelconque se déduisent

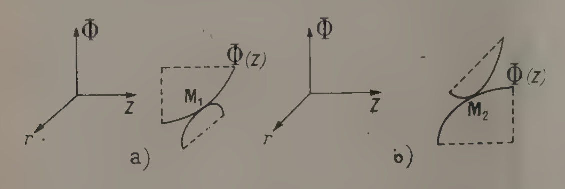


Fig. 4.

facilement de la remarque suivante : en chaque point M (z, r), on a $\Delta^2 \Phi = 0$. Cela signifie que les courbures principales de la surface $\Phi(z, r)$ sont constamment égales et opposées. En M_1 et M_2 (*fig.* 3), cette surface aura l'aspect suivant (*fig.* 4).

On voit immédiatement qu'en M_1, $\Phi''(z)$ est positive et implique l'existence d'un champ radial E_r dirigé vers les valeurs croissantes de r : il y aura convergence du faisceau. En M_2, avec $\Phi''(z) < 0$, E_r est obligatoirement dirigé vers l'axe, d'où action divergente sur le faisceau.

3. Calcul des trajectoires. — 3.1. L'équation générale des trajectoires de l'optique gaussienne :

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{1}{2}\frac{\Phi'}{\Phi}\frac{dr}{dz} + \frac{1}{4}\frac{\Phi''}{\Phi} r = 0 \qquad (1)$$

qui sous-entend pour les trajectoires des distances à l'axe et des inclinaisons sur l'axe faibles, s'appliquera ici dans tous les cas où $\Phi_0 = 0$, puisque les électrons de vitesse initiale nulle quittent K parallèlement à l'axe ($\theta = 0$).

Le potentiel sur l'axe d'un système de révolution ayant la forme :

$$\varphi(z, r) = \Phi(z) - \frac{r^2}{4}\Phi''(z) + \ldots,$$

nous avons

$$\left.\begin{aligned} (a)\quad & \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{e}{m}E_r = -\frac{e}{2m}\Phi''(z) r, \\ (b)\quad & \frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{e}{m}E_z = \frac{e}{m}\Phi'(z). \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Examinons l'équation générale des trajectoires quittant K sous un angle θ avec une vitesse Φ_0, au voisinage de K, et au voisinage de l'axe. L'équation (2 b), grâce à l'intégrale des forces vives conduit à :

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = \frac{2e}{m}(\Phi + \Phi_0 \cos^2\theta).$$

En partant de la relation

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{dr}{dz}\frac{d^2 z}{dt^2} + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \frac{d^2 r}{dz^2},$$

l'équation (2 a) nous donne :

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{1}{2}\frac{\Phi'}{\Phi}\frac{dr}{dz} + \frac{1}{4}\frac{\Phi''}{\Phi} r = -\frac{\Phi_0}{\Phi}\cos^2\theta \frac{d^2 r}{dz^2}. \qquad (3)$$

Nous voyons que pour $\theta = 90°$, le deuxième membre s'annule; *pour Φ_0 quelconque les trajectoires issues parallèlement à K à des distances faibles de l'axe obéissent à l'équation gaussienne, même au voisinage de* K.

L'équation (3) sans deuxième membre a deux solutions particulières, $r_1(z)$ et $r_2(z)$ qu'on peut mettre au voisinage de K, sous la forme :

$$\left.\begin{aligned} r_1(z) &= r_0(1 + a_2 z^2 + \ldots), \\ r_2(z) &= A z^{\frac{1}{2}}(1 + b_1 z + \ldots). \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Elles correspondent, la première à une trajectoire issue perpendiculairement à K, à une distance r_0 de l'axe sans vitesse initiale, et la deuxième, à une trajectoire issue parallèlement à K sur l'axe (*fig.* 5) avec la vitesse Φ_0.

Comme dans un espace Δz infiniment petit au voisinage de K le champ E_0 est constant, le début

de $r_2(z)$ est une parabole dont on peut déterminer l'équation même grâce à (2)

$$r = 2\sqrt{\frac{\Phi_0}{E_0}}\, z^{\frac{1}{2}},$$

d'où la valeur A dans (3)

$$A = 2\sqrt{\frac{\Phi_0}{E_0}}. \tag{5}$$

La solution $r(z) = r_1(z) + r_2(z)$ représentera la trajectoire d'un électron issu parallèlement à K, avec une vitesse Φ_0 et à une distance r_0 de l'axe. Dans le plan image défini par $r_2(z) = 0$, nous avons, quel que soit Φ_0, $r(z) = r_1(z)$: toutes les trajectoires issues avec $\theta = 90°$ et Φ_0 quelconque, vont recouper au *même point* la trajectoire moyenne ($\theta = 0$, $\Phi_0 = 0$). Il en est donc de même sur l'axe, et l'intersection de $r_2(z)$ avec Oz coïncide avec le point image dû aux électrons de vitesse nulle, issus de O. *Si l'on se place dans le plan image ainsi défini,*

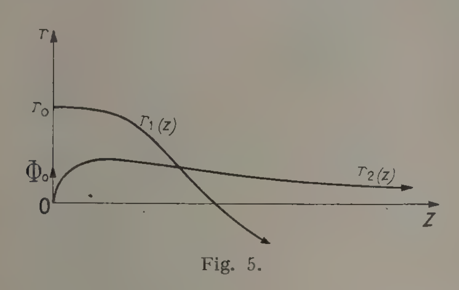


Fig. 5.

il n'y a pas d'aberration pour l'image formée à la fois par les rayons tangentiels et les rayons de vitesse nulle à l'origine.

Pour les valeurs θ et Φ_0 quelconques, les trajectoires vont être légèrement différentes, et vont créer dans le plan image une certaine aberration. On pourra encore obtenir une trajectoire en superposant deux trajectoires fondamentales $R_1(z)$ et $R_2(z)$. La première correspond à $r_1(z)$, mais avec $\Phi_0 = 0$; la deuxième à $r_2(z)$ mais avec $\theta = 90°$. $R_1(z)$ s'obtient en remplaçant dans l'équation générale (1), Φ par $(\Phi + \Phi_0)$. $R_2(z)$, pour $z > \Delta z$ peut être obtenue de même par cette équation; pour $0 < z < \Delta z$, on aura une parabole d'équation :

$$\left.\begin{aligned} R_2(z)\Big\{{}^{\Delta z}_{0} &= 2\sqrt{\frac{\Phi_0}{E_0}}\sin\theta\, z^{\frac{1}{2}},\\ R'_2(z)\Big\{{}^{\Delta z}_{0} &= \sqrt{\frac{\Phi_0}{E_0}}\sin\theta\, z^{\;\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

En première approximation, cette trajectoire va coïncider pour $z > \Delta z$ avec la trajectoire $r_2(z)$ définie plus haut, dans laquelle on remplace Φ_0 par $(\Phi_0 \sin^2\theta)$. Par suite, une trajectoire quelconque (θ, Φ_0) coïncidera avec la trajectoire tangentielle issue du même point avec la vitesse initiale $\Phi_0 \sin^2\theta$.

Remarquons pour terminer que la connaissance de deux trajectoires fondamentales suffit à déterminer au premier ordre les propriétés optiques d'un système dont on peut connaître la répartition $\Phi(z)$ du potentiel sur l'axe pour chaque valeur de la polarisation v du wehnelt : $r_1(z)$ tracée pour chaque valeur de v donnera la valeur de cette polarisation fournissant une image à une distance L donnée, et en calculant $r_2(z)$ pour cette valeur de v, on en tirera la distance focale de l'image f_i, la position du foyer image F_i et du plan principal image H_i. La connaissance des trajectoires quelconques n'a qu'un intérêt théorique, car il est possible, sans les tracer, de déterminer la valeur des aberrations dans le plan image et même tout le long des trajectoires.

3.2. Relation d'Abbe. — Reprenons les deux solutions fondamentales $r_1(z)$ et $r_2(z)$ de l'équation (1). On démontre qu'elles sont liées par la relation

$$\sqrt{\Phi}(r'_1 r_2 - r_1 r'_2) = K. \tag{7}$$

Pour $z \to 0$, $r'_1 r_2$ tend également vers zéro, et l'expression (7) est égale à :

$$-\sqrt{E_0 . z}\,.\, r_0 \frac{A}{2\sqrt{z}} = -\frac{r_0 A}{2}\sqrt{E_0} = K.$$

En prenant pour A la valeur générale portée dans l'équation (6), on arrive à :

$$K = -r_0\sqrt{\Phi_0}\sin\theta.$$

Dans le plan image,

$$r_2(z) = 0 \qquad \text{et} \qquad r_1 = r_0 G = R_i$$

(G est le grandissement linéaire du système). D'autre part, $\Phi = V$ tension d'anode :

$$-\sqrt{V}\, r_0\, G(r'_2)_{\text{image}} = K.$$

L'angle d'ouverture du faisceau β_i, tel que $\operatorname{tg}\beta'_i = r_2$ est petit et l'on peut écrire :

$$\sqrt{\Phi_0}\, r_0 \sin\theta = \sqrt{V} R_i \sin\beta_i = \sqrt{V} R_i \beta_i. \tag{8}$$

En posant $n_0 = \sqrt{\Phi_0}$ et $n_i = \sqrt{V}$, nous retrouvons la relation d'Abbe déjà applicable aux autres lentilles électroniques.

4. **Aberrations. Pouvoir séparateur.** — On peut déterminer le pouvoir séparateur de l'objectif de deux manières différentes :

— Calculer les trajectoires électroniques en utilisant les lois de l'Optique électronique géométrique, déterminer dans le plan image de Gauss le diamètre du faisceau élémentaire issu d'un point objet et en tirer la valeur du pouvoir séparateur;

— Calculer la répartition de la densité électronique dans des plans de section voisins du plan image de Gauss, et déduire des courbes de répartition une valeur limite du pouvoir séparateur théorique.

La première méthode a donné lieu à un grand nombre de publications qui diffèrent par la marche des calculs, mais conduisent à des résultats très voisins. La deuxième méthode beaucoup plus complexe n'a reçu qu'une solution très approchée dans un

article de Recknagel (1943) [1]; elle conduit à des ordres de grandeurs très différents des précédents, et semble-t-il, très optimistes.

Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici confirment plutôt la validité de la première méthode; par suite, nous n'envisagerons tout d'abord que les résultats classiques, et donnerons seulement à la fin quelques renseignements sur ceux de la deuxième méthode.

Nous ne nous intéresserons qu'à la région de l'image voisine de l'axe, où subsiste seule l'aberration d'ouverture.

La figure d'aberration dans le plan image est due à des causes complexes :

1° L'aberration d'ouverture intrinsèque des faisceaux;
2° L'aberration chromatique due aux différences de vitesses initiales des faisceaux;
3° L'aberration de sphéricité de l'objectif lui-même;
4° Une aberration introduite par les irrégularités de surface de K.

Les deux premières sont liées de façon complexe, car l'existence d'angles d'émission θ différents et pouvant atteindre 90° n'est explicable que par des vitesses d'émission non nulles. C'est pourquoi certains auteurs dénomment cette aberration » aberration chromatique », et d'autres « aberration d'ouverture ». Mais nous sommes d'avis de dissocier ces deux termes, car *il faut remarquer que, à vitesse de sortie égale, le mécanisme même de l'émission entraîne obligatoirement une aberration d'ouverture*, la vitesse *radiale* de sortie variant avec l'angle de départ.

Nous supposerons tout d'abord une cathode parfaitement plane, et un objectif dépourvu d'aberration sphérique.

4.1. Calcul de l'aberration d'ouverture. — 4.1.1. *Dans l'espace image.* — Le plan image est défini par $r_2(z) = 0$.

Les calculs assez complexes de Recknagel [2] conduisent au résultat suivant : le cercle d'aberration a dans ce plan, pour une vitesse de sortie égale à Φ_0, un rayon de :

$$r = G\frac{\Phi_0}{E_0}\sin 2\theta. \tag{9}$$

Ce rayon est maximum pour $\theta = 45°$:

$$r = G\frac{\Phi_0}{E_0}.$$

On aura la valeur maximum de l'aberration réelle dans le plan image en prenant pour Φ_0 la valeur la plus probable de la vitesse de sortie $\overline{\Phi}_0$. Recknagel a calculé que, en partant d'une émission suivant la loi de Lambert, et d'une distribution maxwellienne des vitesses, le cercle de diamètre

$$d_{max} = 2G\frac{\Phi_0}{E_0} \tag{10}$$

recevait 40 pour 100 environ des électrons émis, les autres contribuant à donner à la tache d'aberration un halo plus flou.

Artcimovitch [3] a fourni une démonstration simple aboutissant à la même valeur.

Au voisinage de K un électron issu avec la vitesse Φ_0 sous l'angle θ aura, pour Φ_0 tendant vers 0 une trajectoire de courbure infinie sur K, et nulle à une distance infiniment petite de K.

D'où, pour $z \to 0$

$$\frac{d^2 r}{dz^2} \to \infty,$$

pour $z \geq \varepsilon$

$$\frac{d^2 r}{dz^2} = 0.$$

Les équations (1) et (3) permettent de tirer la relation

$$\sqrt{\Phi}(r' r_2 - r r'_2) = -\Phi_0 \cos^2\theta \int_0^z \frac{r^2 \frac{d^2 r}{dz^2}}{\sqrt{\Phi}} dz \tag{11}$$

valable pour toutes les valeurs de z.

Comme

$$\int_0^z \frac{r_2}{\sqrt{\Phi}}\frac{d^2 r}{dz^2} dz = \int_0^\varepsilon \frac{r_2}{\sqrt{\Phi}}\frac{d^2 r}{dz^2} dz,$$

on a, pour $0 < z < \varepsilon$

$$\frac{r_2}{\sqrt{\Phi}} = \text{const.} = \frac{2\sqrt{\Phi_0}}{E_0}\sin\theta$$

et (11) donne

$$\sqrt{\Phi}(r' r_2 - r r'_2) = -2\frac{\Phi_0^{\frac{3}{2}}}{E_0}\sin\theta\cos^2\theta(r'_\varepsilon - \operatorname{tg}\theta).$$

Comme r'_ε est faible, on peut négliger r'_ε devant $\operatorname{tg}\theta$ et écrire :

$$r' r_2 - r r'_2 = 2\frac{\Phi_0^{\frac{3}{2}}}{\Phi^{\frac{1}{2}} E_0}\sin^2\theta\cos\theta.$$

Dans le plan image on a

$$r_2(z) = 0 \qquad \text{et} \qquad \Phi = V$$

et le rayon du cercle d'aberration est donné par

$$r = -2\sin^2\theta\cos\theta\frac{\Phi_0^{\frac{3}{2}}}{E_0}\frac{1}{r'_2\sqrt{V}}.$$

Mais

$$r'_2\sqrt{V} = \frac{r_0\sqrt{\Phi_0}\sin\theta}{G},$$

et finalement :

$$r = \frac{\Phi_0}{E_0}\sin 2\theta\, G,$$

relation identique à (9).

Cette relation est encore valable pour des rayons dont la vitesse initiale n'est pas dirigée dans un plan méridien.

D'autre part, l'aberration a une valeur indépendante de la distance du point objet à l'axe si l'on ne considère que les électrons de vitesse initiale constante, Φ_0 en particulier.

4.1.2. *Dans l'espace objet.* — Une autre méthode consiste, comme l'a fait Langmuir [4], à calculer directement au voisinage de K, le diamètre de l'image virtuelle du point émissif, située en arrière de K.

Considérons tous les électrons émis avec la vitesse la plus probable $\bar{\Phi}_0$. L'angle d'émission peut varier de o à 90°. Sur une très petite longueur, Δz, les trajectoires sont des arcs de paraboles. Pour $\theta = 90°$, le sommet de la parabole est en O. Pour $\theta \neq 90°$, il est à l'intérieur de K à une distance $d = \frac{\bar{\Phi}_{0,z}}{E_0}$, quotient de la vitesse longitudinale par le champ E_0, $(\bar{\Phi}_{0,z} = \bar{\Phi}_0 \cos^2\theta)$ et en dehors de l'axe (*fig.* 6). Pour $\theta = 0$, il est sur l'axe, à une distance $\Delta = \frac{\bar{\Phi}_0}{E_0}$.

Pour chaque angle θ, on peut associer au point O un point M image situé en arrière de K et défini par l'intersection de la tangente à la parabole en $z = \Delta z$, et l'axe de cette parabole. En première approximation, lorsque θ varie de o à 90°, ces points images sont situés sur une sphère de diamètre $D = 2\frac{\bar{\Phi}_0}{E_0} = 2\Delta$, qui va jouer le rôle d'objet virtuel pour l'objectif. Si l'on suppose celui-ci dénué d'aberrations et si l'on met au point sur le plan P_1, on obtiendra une tache image réelle de diamètre

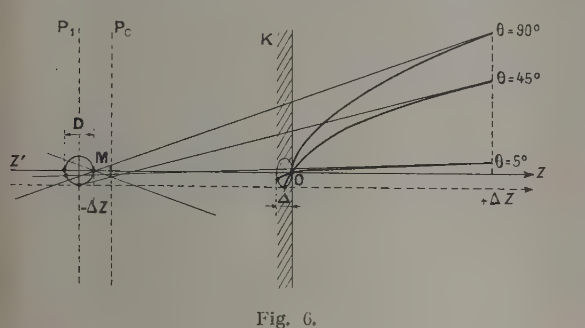


Fig. 6.

$$d = 2G\frac{\bar{\Phi}_0}{E_0}$$

(le plan P_1 correspond à $\theta = 45°$).

On retrouve bien la formule (10).

Il est évident que les taches d'aberrations fournies par les électrons de vitesse $\Phi_0 < \bar{\Phi}_0$ seront plus petites, donc incluses dans la tache d'aberration relative à $\bar{\Phi}_0$. Pour $\Phi_0 > \bar{\Phi}_0$ elles seront plus grandes, mais le nombre d'électrons ayant ces vitesses est très faible. *La tache d'aberration peut donc être considérée dans le plan image comme un cercle de diamètre* $d_{max} = 2G\frac{\bar{\Phi}_0}{E_0}$ *entouré d'un halo peu lumineux.*

4.1.3. *Calcul du pouvoir séparateur.* — On aura une *limite supérieure* du pouvoir séparateur dans le plan image défini par $r_2(z) = 0$ en supposant que les deux taches sont séparables lorsque leur distance est égale au diamètre du cercle d'aberration d_{max}.

Nous aurons donc pour une image de ce plan, un pouvoir séparateur limite de

$$\delta = \frac{d_{max}}{G}, \quad \text{soit} \quad \delta = 2\frac{\bar{\Phi}_0}{E_0}.$$

Recknagel [2] calculant le pouvoir séparateur dans le « plan image de Gauss » P_G défini par l'intersection avec l'axe d'un rayon de vitesse initiale Φ_0

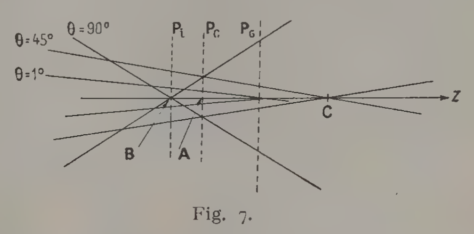


Fig. 7.

et d'angle de départ faible, arrive à la formule :

$$\delta = 4\frac{\bar{\Phi}_0}{E_0}$$

correspondant à une tache recevant 75 pour 100 environ des électrons émis. Ce plan de Gauss est différent du plan image défini plus haut et qui est, rappelons-le, le point de rencontre avec l'axe, des électrons paraxiaux de vitesse nulle et des électrons de vitesse quelconque issus de K avec $\theta = 90°$.

Mais le faisceau électronique présente un étranglement après le plan image, dans le plan P_c du *cercle de moindre diffusion*, et par suite, si l'on considère la « pseudo-image » formée dans ce plan, le pouvoir séparateur sera amélioré (*fig.* 7).

Pour une valeur donnée de Φ_0, le cercle de moindre diffusion est défini sensiblement par l'intersection des trajectoires $\theta = 90°$ avec les trajectoires $\theta = 45°$. Il est l'image du cercle de moindre diffusion virtuel du faisceau des tangentes aux paraboles dans l'espace objet (*fig.* 6).

Le calcul de sa position et de son diamètre peut

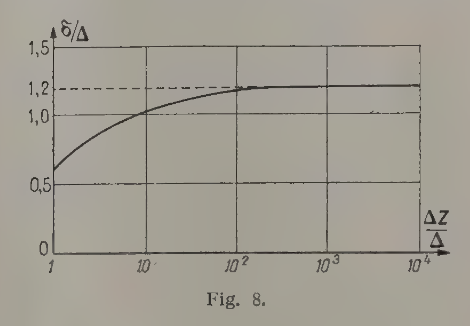


Fig. 8.

également être fait dans l'espace image et dans l'espace objet. Les résultats sont concordants et fournissent : $\frac{AC}{BC} = 0,6$. Par suite, $\delta = 0,6\, d_{max}$.

Nous reproduisons figure 8, une courbe calculée par Langmuir, donnant dans l'espace objet, la valeur exacte du diamètre du cercle de moindre diffusion,

pour des valeurs quelconques de Δz, rapportées à la valeur de Δ.

Dans le plan du cercle de moindre diffusion, le pouvoir séparateur a pour valeur maximum :

$$\delta_{th} = 1,2 \frac{\bar{\Phi}_0}{E_0}, \qquad (12)$$

Remarquons pour finir que ce pouvoir séparateur n'est pas seulement celui de l'objectif à immersion classique envisagé au début, puisque aucune hypothèse n'a été faite sur la forme de la répartition $\Phi(z)$, mais est également celui de tout système utilisé en microscopie à émission, et dans les convertisseurs d'images.

Dans le cas d'un objectif utilisant une cathode chaude, la vitesse de sortie Φ_0 est une fonction de la température :

$$\Phi_0 = \frac{kT}{e},$$

k, constante de Boltzmann;
e, charge de l'électron;
T, température absolue.

On aura $\bar{\Phi}_0$ en volt par la formule

$$\bar{\Phi}_{0(V)} = \frac{T}{11\,600} \quad {}^\circ\text{K}.$$

Par suite, on peut exprimer directement δ_{th} en fonction de T :

$$\delta_{th\,(cm)} = \frac{T}{10^4 E_0} \quad {}^\circ\text{K/V.cm}.$$

Sur la figure 9, nous avons représenté, pour deux valeurs de T, le pouvoir séparateur théorique en

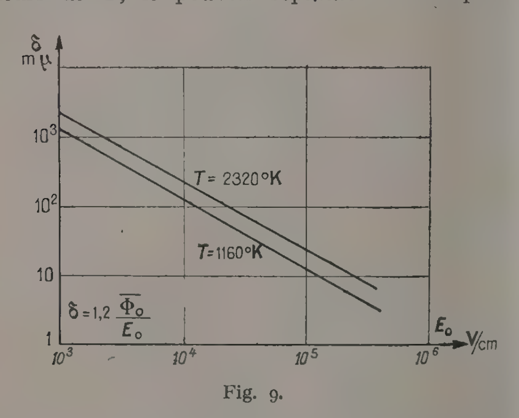


Fig. 9.

fonction de E_0. Une étude de Dosse et Müller [15] montre que pour des valeurs de E_0 supérieures à 10^7 V/cm, l'émission électronique change de caractère : c'est une émission de champ et le pouvoir séparateur reste constant et égal à 0,1 mμ.

4.2. Influence des irrégularités de surface sur le pouvoir séparateur. — Supposons que la cathode présente des irrégularités (*fig.* 10), soit en creux (rayures de polissage, cratères donnés par évaporation), soit en relief (grains émissifs de carbonates alcalino-terreux, par exemple).

La répartition de potentiel au voisinage de K est perturbée localement par ces irrégularités : les portions de trajectoires près de l'origine ne seront plus assimilables à des arcs de paraboles. Chaque irrégularité joue le rôle d'une lentille faible convergente (a) ou divergente (b).

L'influence de ces aspérités a été étudiée par

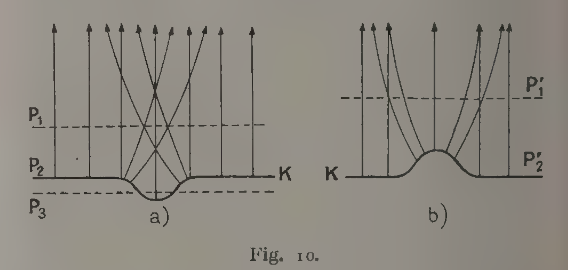


Fig. 10.

Recknagel [6] et Bertein [7]. Il semble qu'on puisse distinguer trois cas, suivant la grandeur de ces irrégularités :

— des irrégularités assez étendues (quelques microns ou plus) introduisent des déformations dans l'aspect global de l'image mais n'ont aucune action sur le pouvoir séparateur : en faisant varier la mise au point, on peut rendre net successivement chaque point de l'image. Elles donnent sur l'image des « fantômes » semblables à ceux des images de répliques de la microscopie classique. Dans le cas (a), par exemple, on pourra avoir trois aspects différents d'une rayure suivant qu'on mettra au point sur les plans P_1, P_2 ou P_3. En P_1, en particulier, la rayure semblera très émissive au centre (accumulation de lumière due à l'action convergente de la rayure) et obscure sur les bords;

— des irrégularités de l'ordre de grandeur du pouvoir séparateur — que ce soit des reliefs ou des irrégularités de potentiel dues à des différences de potentiel de contact de l'ordre de Φ_0, comme il en existe entre les différents cristallites des métaux, ou entre les grains d'oxydes et le métal sous-jacent — ont un effet totalement négligeable;

— des irrégularités de taille intermédiaire ont une influence qui peut devenir catastrophique. Bertein [7] en a étudié complètement l'action perturbatrice : elles introduisent plusieurs termes d'aberration : déplacement, distorsion, courbure de champ et astigmatisme. Ce dernier est de loin prépondérant. On peut le calculer complètement dans le cas d'irrégularités de forme simple : rayures parallèles par exemple (cas fréquent avec un mauvais polissage de la surface). Si nous supposons une surface ondulée (*fig.* 11) d'équation

$$z = \frac{\Delta_0}{2} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}, \qquad (13)$$

la tache d'aberration aurait un diamètre de

$$d = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\Phi_0}{E_0}} \frac{\Delta_0}{\sqrt{\lambda}}. \qquad (14)$$

Il est d'autant plus faible que E_0 est plus grand, mais varie comme $E_0^{-\frac{1}{2}}$ seulement.

Pour $\Phi_0 = 0{,}1$ V, $E_0 = 20$ kV/cm et des rayures ayant $\lambda = 100\,\mu$, $\Delta_0 = 3\,\mu$ on arrive à $d = 240$ mμ, alors que $\delta_{th} = 60$ mμ.

On voit qu'un polissage aussi parfait que possible

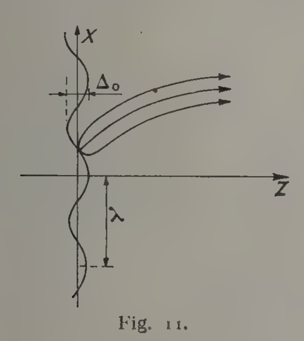


Fig. 11.

est nécessaire pour éviter cette aberration supplémentaire : le polissage électrolytique seul permettra d'approcher le pouvoir séparateur théorique.

4.3. Aberration sphérique de l'objectif. — Peu de mesures de constantes d'aberration sphérique ont été effectuées sur des objectifs à immersion. Si l'on s'en tient aux valeurs du pouvoir séparateur théorique fournies par la formule (12), une étude expérimentale récente [8] à laquelle nous renvoyons, montre que, dans les conditions ordinaires de fonctionnement, l'aberration d'ouverture introduite par l'objectif lui-même est négligeable; la tache d'aberration correspondante a un diamètre maximum de l'ordre de 10 mμ.

4.4. Répartition de la densité électronique au voisinage du plan image. — Pour simplifier, Recknagel [1] suppose l'objectif formé d'une partie purement accélératrice suivie d'une lentille convergente dépourvue d'aberrations. A l'aide de l'équation de Schrödinger, il calcule la fonction d'onde des électrons émis, détermine la forme d'un pinceau électronique issu d'un point de la cathode et en tire une expression de l'aberration sphérique due au champ accélérateur, compte tenu de l'aspect ondulatoire de l'électron. Le calcul numérique est possible, moyennant quelques simplifications, si l'on se borne à chercher la répartition électronique dans des plans de section voisins du plan image virtuel de Gauss (en arrière de K). Dans ce plan, comme d'ailleurs dans le cercle de moindre diffusion, la répartition serait une courbe en cloche très large : le pouvoir séparateur y est bien donné par les lois de l'Optique géométrique. Mais il existerait un plan privilégié dont la position dépend de la valeur du champ accélérateur et de la vitesse de sortie Φ_0, et dans lequel la répartition électronique présente un maximum très aigu au centre (alors que dans ce plan l'Optique géométrique donne un diamètre de faisceau très supérieur à celui de cercle de moindre diffusion). Par suite, la mise au point étant effectuée dans ce plan, le pouvoir séparateur serait de l'ordre de la longueur d'onde correspondant à la vitesse de sortie Φ_0 des électrons, c'est-à-dire pour Φ_0 de quelques dixièmes de volt, *de l'ordre du millimicron*. Ceci est vrai pour une énergie Φ_0 donnée : pour tenir compte du spectre des énergies de départ, il faudrait envisager la superposition dans chaque plan de section des courbes de répartition tracées pour chaque valeur de Φ_0, car le plan privilégié de mise au point se déplace lorsque Φ_0 varie. Recknagel n'a pas effectué ces calculs et tient compte des diverses valeurs de Φ_0 en multipliant arbitrairement par deux les valeurs trouvées pour la valeur la plus probable Φ_0. On pourrait représenter approximativement la valeur limite du pouvoir séparateur par la formule :

$$\delta_{th} = \lambda_k \sqrt[4]{\frac{1}{\lambda_k}\frac{\Phi_0}{E_0}}, \tag{15}$$

où λ_k est la longueur d'onde correspondant à Φ_0.

Cette valeur semble trop optimiste, car elle ne tient pas compte de l'aberration sphérique de l'objectif.

En conclusion de ces calculs basés sur l'Optique ondulatoire et de la remarque précédente, l'aberration *sphérique de l'objectif fournirait la valeur limite du pouvoir séparateur, soit environ* 10 mμ.

On peut d'ailleurs envisager de retrouver par une voie purement géométrique des résultats sensiblement équivalents à ceux de Recknagel, en partant d'une émission électronique suivant la loi de Lambert, et en coupant la caustique virtuelle de chaque pinceau située en arrière de K : le plan privilégié doit correspondre au point de rebroussement de la caustique.

5. Pouvoir séparateur de l'objectif diaphragmé.

— Dans le plan image défini plus haut (méthode géométrique), le pouvoir séparateur δ est donné par

$$\delta = 2\frac{\Phi_0}{E_0}\sin 2\theta.$$

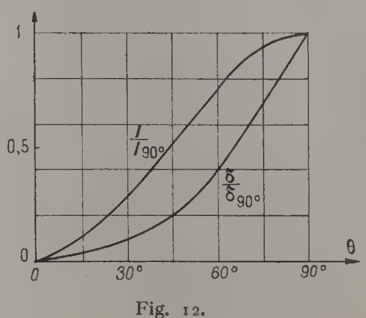


Fig. 12.

Dans le plan de Gauss envisagé par Recknagel, et dans le plan du cercle de moindre diffusion, le calcul conduit à la valeur :

$$\delta = \delta_{90°}\sin\theta(1 - \cos\theta), \tag{16}$$

$\delta_{90°}$ représentant le pouvoir séparateur à ouverture complète ($\theta = 90°$). En limitant θ on peut donc

penser améliorer le pouvoir séparateur théorique. L'intensité I du courant électronique issu d'un point est donnée par

$$I = I_{90°}\left(\frac{1 - \cos 2\theta}{2}\right). \tag{17}$$

La figure 12 représente les courbes $\delta = f(\theta)$ et $I = g(\theta)$. Nous voyons que si l'on réussit à éliminer par un diaphragme les rayons issus sous des angles $45° < \theta < 90°$, le pouvoir séparateur serait amélioré d'un facteur 5. L'intensité du pinceau ne serait réduite que de 50 pour 100.

Ce diaphragme devrait être placé en un lieu où il agit identiquement sur tous les pinceaux : donc dans le plan du cross-over de la lentille. Celui-ci se trouve la plupart du temps placé au voisinage du trou d'anode. On ne peut utiliser ce trou comme diaphragme, car il agit sur les propriétés du système. Il faut placer le diaphragme dans une zone de champ nul. On peut calculer approximativement le diamètre d_c du cross-over de la façon suivante : l'angle d'ouverture maximum du faisceau est :

$$\beta_{\max} = \frac{1}{G}\left(\frac{\Phi_0}{V}\right)^{\frac{1}{2}},$$

d'où, à une distance L du plan image $d_c = 2L\beta_{\max}$,

$$d_c = 2\frac{L}{G}\left(\frac{\Phi_0}{V}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{soit} \quad d_c = 2f\left(\frac{\Phi_0}{V}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pour $\Phi_0 = 0{,}1$, $V = 30$ kV et $f = 3$ mm (cas limite d'utilisation de l'objectif à électrodes planes)

$$d_c = 2 \times 3 \times \frac{10}{3} . 10^{-3} \text{ mm} \# 10^{-2} \text{ mm}.$$

Le diaphragme devra avoir un trou *rond, centré sur l'axe*, de diamètre de l'ordre de 10^{-2} mm. Mais un tel diaphragme, en supposant qu'il puisse, sans fondre ou se déformer, évacuer la chaleur apportée par la portion du faisceau arrêtée, va faire intervenir une nouvelle aberration : la diffraction.

Soit β l'angle d'ouverture des pinceaux dans l'espace image et λ la longueur d'onde correspondant aux électrons accélérés sous la différence de potentiel V. Soient r le rayon du diaphragme d'ouverture, L la distance à l'écran et f la distance focale, G le grandissement : le diamètre de la tache de diffraction sera (ramenée à l'espace objet) :

$$d_D = 1{,}22\frac{\lambda}{\beta G}, \qquad \text{avec} \quad \lambda_{\text{cm}} = 1{,}228 . 10^{-7}(V)^{\frac{1}{2}}_{\text{V}}.$$

Or

$$\beta G = \left(\frac{\Phi_0}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta.$$

d'où

$$d_D = \frac{1{,}22 \times 1{,}228 . 10^{-7}}{\Phi_0^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\sin\theta} = \frac{B}{\sin\theta}. \tag{18}$$

Pour $\Phi_0 = 0{,}1$ V, on a

$$B = 4{,}743 . 10^{-7} \text{ cm}$$

(la tache de diffraction est indépendante de la tension de fonctionnement : elle n'est fonction que des conditions d'émission, c'est-à-dire θ et Φ_0).

D'autre part, le cercle d'aberration fourni par l'aberration d'ouverture est :

$$d_O = d_{90°} \sin\theta(1 - \cos\theta) \tag{19}$$

et l'on peut prendre la valeur :

$$d_{90°} = 1{,}2\frac{\Phi_0}{E_0}.$$

Les diamètres des taches d'aberration sont, l'un une fonction décroissante, l'autre une fonction croissante de θ. Il va exister une ouverture optimum du faisceau θ_{opt} telle que pour $\theta = \theta_{\text{opt}}$ le cercle d'aberration résultant aura un diamètre minimum. Selon un procédé classique dans le calcul des aberrations, nous poserons :

$$d_{\text{rés}} = \sqrt{d_O^2 + d_D^2}. \tag{20}$$

Pour avoir un ordre de grandeur de la limite

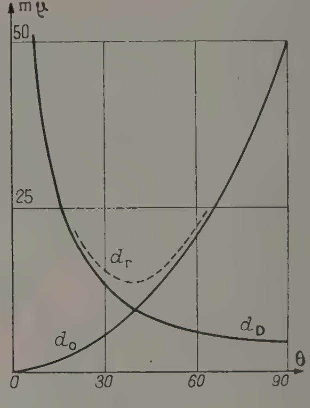


Fig. 13.

inférieure de d, soit $d_{\min}$, nous tracerons les deux courbes

$$d_D = B\sin\theta \qquad \text{et} \qquad d_O = A\sin\theta(1 - \cos\theta)$$

dans le cas d'un objectif à électrodes planes tel que $E_0 = 24$ kV/cm pour $V = 30$ kV.

Nous avons

$$A = d_{90°} = 1{,}2\frac{0{,}1}{24\,000} = 0{,}5 . 10^{-5} \text{ cm}.$$

La figure 13 montre la variation de $d_{\text{rés}}$ avec θ. Cette fonction présente son minimum pour $\theta \# 35°$. Cet angle correspond à

$$\beta G = \left(\frac{0{,}1}{30\,000}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta, \qquad \text{soit} \quad \beta G \# 10^{-3},$$

mais $\beta G = \frac{r}{f}$. Si $f = 3$ mm, nous avons :

$$2r_{\text{opt}} = 6 . 10^{-3} \text{ mm} = 6\mu.$$

Le diaphragme optimum aura un trou de dia-

mètre $2r_{opt} = 6\,\mu$ et le pouvoir séparateur correspondant sera de 10 mμ environ (si l'on prend $\delta_{max} = d_{min}$). Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par Boersch [9].

Il faudrait tenir compte également de l'aberration sphérique d_s de l'objectif. Si l'on prend celle-ci égale à 10 mμ, *le pouvoir séparateur ne serait plus que de* 15 mμ *environ.*

Si l'on se reporte à la courbe I (θ), on voit que le diaphragme arrête alors 70 pour 100 de l'intensité. En supposant un courant total de $10^{-2}\,\mu$A et un diamètre de cross-over de 10 μ, on a sur le diaphragme (avec $V = 30$ kV) une puissance à dissiper de 2.10^{-4} W.

Boersch [10] a suggéré de placer des diaphragmes étagés permettant de limiter progressivement le faisceau, dans le cas où le cross-over ne serait pas situé très près du trou de l'anode. Aucun essai n'avait été tenté dans ce sens par suite des difficultés expérimentales, jusqu'aux expériences récentes de Mollenstedt [11] : un diaphragme de $2,5.10^{-2}$ mm améliore sensiblement le pouvoir de résolution de l'objectif.

Conclusion. — En conclusion de cette étude, on peut dire que le pouvoir séparateur théorique limite de l'objectif à immersion est donné par la formule

$$\delta_{th} = 1,2\,\frac{\Phi_0}{E_0}$$

si l'on s'en tient aux résultats fournis par l'Optique géométrique (ce qui conduit à des valeurs de l'ordre de 30 mμ [8]). Pour un objectif diaphragmé convenablement, ce qui est très difficilement réalisable, cette limite pourrait être abaissée aux environs de 10 mμ, mais il faudrait alors tenir compte de l'aberration sphérique de l'objectif qui est du même ordre de grandeur.

Il semble que la limite fournie par l'Optique géométrique et qui est obtenue en calculant la section minimum d'un pinceau élémentaire, soit trop forte; il existerait en effet un plan de mise au point privilégié où la répartition électronique présente un maximum très aigu au centre de la section. Le pouvoir séparateur théorique qu'on peut en déduire, serait de l'ordre de 1 mμ, en supposant que l'objectif est dénué d'aberration. Ces calculs de répartition ne tiennent d'ailleurs que grossièrement compte de la répartition de vitesses à l'émission, et il faudrait tenir compte également ici de l'aberration sphérique du système.

En conclusion, quels que soient les efforts des expérimentateurs, il semble que le *pouvoir séparateur pratique* d'un objectif à immersion *ne puisse descendre en dessous de quelques dizaines de millimicrons.*

Manuscrit reçu le 17 février 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Recknagel A. — *Z. Physik*, 1953, **120**, 331.
[2] Recknagel A. — *Z. Physik*, 1941, **117**, 689.
[3] Artcimovitch L. A. — *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1944, **8**, 313.
[4] Langmuir D. — *Proc. Inst. Radio Eng.*, 1937, **25**, 977.
[5] Dosse et Muller. — *Z. Physik*, 1942, **119**, 415.
[6] Recknagel A. — *J. A.E.G. Forschung*, 1942, **9**, 1.
[7] Bertein F. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 235.
[8] Septier A. — *Ann. Radioélectr.*, octobre 1954, VIII (à paraître).
[9] Boersch H. — *Z. Techn. Physik*, 1942, **23**, 149.
[10] Boersch H. — *Naturw.*, 1942, **30**, 120.
[11] Möllenstedt G. et Düker H. — *Optik*, 1953, **10**, 192.

LETTRES A LA RÉDACTION

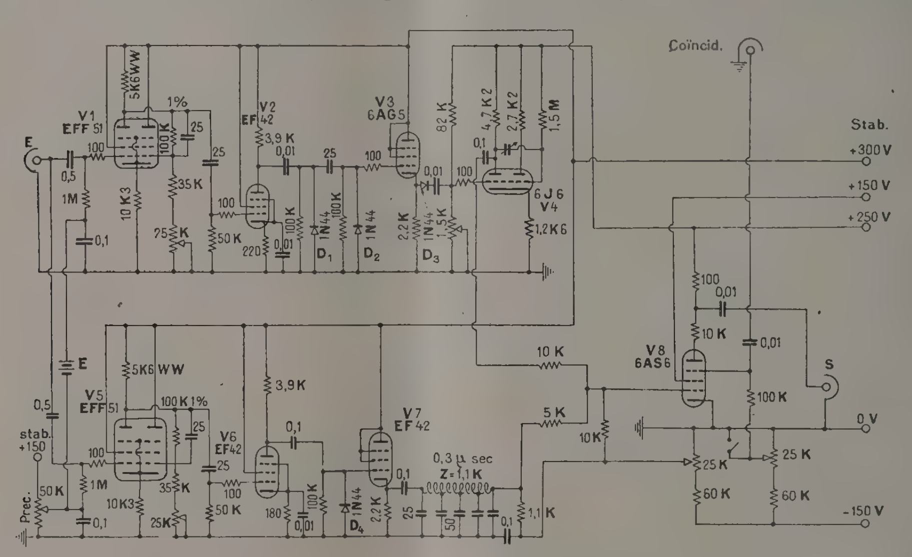
SÉLECTEUR D'AMPLITUDE RAPIDE A UN CANAL

Par W. L. Buys,

Laboratoire de Physique,
Université de Gand (Belgique).

L'idée de départ a été de construire un sélecteur avec des seuils de discrimination très bien définis pour des impulsions rapides. Pour cela il faut assurer d'abord la stabilité maximum aux seuils et puis obtenir la réponse la plus nette possible et savoir si, oui ou non, le seuil fixé a été dépassé. Pour les impulsions très rapides, la crête des impulsions est de très courte durée et impose une forme rendue rectangulaire pour la mesure précise. Ce sélecteur exige une crête rectangulaire durant au moins environ 0,3 μs.

Sur la figure on voit que des double-pentodes EFF51 à haute pente ont été employées dans les étages discriminateurs V_1 et V_5. Ces tubes doivent être installés à l'abri de chocs ou vibrations. Avec les précautions usuelles de stabilisation à 1 pour 100 au moins des tensions d'alimentation et l'usage de résistances stabilisées à 1 pour 100 où c'est nécessaire, la variation des seuils, ne dépassa pas ± 0,02 V pour des périodes de fonctionnement continu allant jusqu'à 10 h. En utilisant avant le sélecteur un amplificateur à bande d'amplitudes, il n'est pas nécessaire d'utiliser la largeur minimum du canal qui est de 2 V.



La définition des niveaux de discrimination pour des impulsions rapides a été améliorée en sortant le signal du discriminateur sur la première anode, et en amplifiant ce signal (par les tubes V_2 et V_6 resp.) avant de faire l'« anticoïncidence ». Le signal utile est celui correspondant au retour du discriminateur à son état de repos. Une impulsion rapide montant jusqu'au seuil, sans le dépasser, induit un signal de même polarité que le signal utile. L'amplification du signal sortant du discriminateur est réglée à une valeur telle que le signal induit est juste insuffisant pour actionner les circuits fonctionnels suivants. Ceci se fait par le jeu des polarisations avant le monovibrateur V_4 et le tube anticoïncidence V_8. Le retard à l'excitation du monovibrateur peut parfois atteindre quelques dixièmes de microseconde dans des cas d'ajustage spéciaux, et une ligne à retard peut être incorporée dans le circuit inférieur pour compenser. Dans la grille n° 1 du tube V_8 se trouve un circuit d'addition. Si une impulsion d'entrée dépasse les deux seuils, différents de E V par réglage des *résistances* 25 K grille des EFF 51, le discriminateur V_5 envoie un signal positif dans le circuit d'addition qui suffit à exciter V_8. Mais en même temps le discriminateur V_1 excite le monovibrateur V qui envoie un signal négatif dans le circuit grille de V_8 et bloque la transmission du premier signal. La durée du signal de blocage est adaptée à celle des signaux à bloquer en ajustant la constante de temps ou la tension tube V^8 permet d'introduire une condition supplémentaire de coïncidence ou d'anticoïncidence sur la grille n° 3.

Le temps de résolution minimum peut atteindre 1 μs. La ligne à retard augmente le temps de résolution. La stabilité de ce sélecteur s'est montrée très bonne. Le circuit est utilisé en conjonction avec des compteurs proportionnels et à scintillation (NaI).

Nous remercions le Professeur J. Verhaeghe et l'I.I.S.N. qui ont permis de nous consacrer à cette recherche.

Manuscrit reçu le 7 avril 1954.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOURCES DE THORIUM C ET DE THORIUM C'

Par Marie Ader,
Physique atomique, Collège de France.

Un dépôt actif de thorium sur disque d'argent de 3 mm de diamètre, constitue une source de ThA, ThB, ThC, ThC' et ThC'' émetteurs de rayons α, β et γ. Tous, sauf le ThB et le ThC ont une période très brève, et l'on a pratiquement une source infiniment mince de Th $(C + C')$ donnant, outre des rayons β, des rayons γ et des électrons secondaires, des rayons α de 4,7 cm et de 8,62 cm de parcours dans l'air, correspondant respectivement à des trajectoires de 27 et 48 μ dans l'émulsion photographique.

La numération de ces rayons α a produit environ 35 pour 100 de rayons de 4,7 cm pour 65 pour 100 de 8,6 cm de parcours dans l'air. Cependant, on observe également, en très petit nombre des rayons α de parcours exceptionnellement long 9,8 et 11,7 cm dans l'air, ou respectivement 58 et 69 μ environ dans l'émulsion photographique et dans les proportions de : 34 rayons α de 9,8 cm et 189 rayons α de 11,7 cm pour 10^6 rayons α de 8,62 cm de parcours dans l'air.

Un écran d'or de 20 μ d'épaisseur, arrêtant tous les rayons α jusqu'à 9,8 cm de parcours dans l'air est placé entre la source de Th$(C + C')$ et une plaque photographique Ilford, C_2, 100 μ. Après 20 h d'exposition, la plaque est soumise à un développement approprié de telle sorte que les rayons β ne se développent pas, le voile reste très léger tandis que les traces de particules lourdes apparaissent distinctement. Parmi ces traces on trouve :

1° des traces de rayons α de contamination, tous les dépôts actifs sont très volatils, dispersées sur toute la surface de la plaque, orientées dans tous les sens et dont la longueur dans l'émulsion ne dépasse pas 48 μ;

2° des traces très longues, tout à fait analogues à celles émises dans les mêmes conditions par la source de Po [1]. Ces particules de grand parcours sont issues de la source, parfaitement orientées en forme « d'éventail », nombreuses : plusieurs centaines dans 5 cm² de la plaque, et leur longueur va de 50 à 352 μ.

La première interprétation serait encore celle de protons de projection, mais ici d'où viendrait l'hydrogène ? Le dépôt actif est obtenu en plaçant à quelques centimètres de la matière qui dégage le thoron, le disque de métal à activer auquel on applique une tension négative. La source est une couche infiniment mince. Le proton de projection a une longueur de quatre fois le parcours maximum du rayon α qui lui a donné naissance.

Ici seuls les rayons α de 11,7 cm de parcours dans l'air et 69 μ de parcours dans l'émulsion pourraient être, en partie, responsables de ces grandes trajectoires; mais leur nombre est infime et la probabilité de choc sur l'hydrogène de l'atmosphère est peu vraisemblable.

D'autre part, ces grandes trajectoires ont été observées dans l'étude de plaques impressionnées par une solution de nitrate de thorium par la méthode de contact et la méthode des tubes [2].

La similitude du phénomène avec celu qui se produit en utilisant des sources de Po semble permettre encore de conclure à une émission spontanée des noyaux de thorium C et C' ou des noyaux des corps de la famille du thorium.

Manuscrit reçu le 3 mai 1954.

[1] Ader M. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 60.
[2] Ader M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1215-1216.

APPLICATION DE L'ABSORPTION HERTZIENNE DES OXYDES DE FER A LA DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DE LEURS DÉFAUTS DE RÉSEAU.

Par M. Bernard Hagene,
Faculté des Sciences de Rennes.

Un travail antérieur [1] a montré que les divers oxydes de fer peuvent présenter des absorptions hertziennes Debye liées aux défauts de réseau. Des recherches que nous avons faites depuis ont apporté quelques résultats nouveaux et ont permis de calculer les énergies d'activation des défauts de réseau des oxydes de fer grâce à l'absorption hertzienne. Nous avons également calculé les énergies d'activation à partir des données expérimentales de Martinet [2] sur la conductivité en courant continu des oxydes de fer; la concordance entre les résultats des deux méthodes est excellente. Cette concordance a déjà été signalée par Kamiyoshi [3] dans son intéressante étude des ferrites.

1. L'énergie d'activation des mélanges $FeO-Fe_3O_4$ et $F_2O_3-F_3O_4$. — Les courbes $\log \varepsilon'' - \frac{1}{T}$ déjà publiées [1] ont été complétées vers les basses températures et ont montré que les mélanges $FeO-Fe_3O_4$ présentaient tous à 90°K environ (pour une fréquence d'étude de 1000 kHz) un maximum Debye important.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de tracer des droites $\log \nu_c - \frac{1}{T}$ dont on peut déduire les valeurs de A et U de la formule

$$\nu_c = A\, e^{-\frac{U}{kT}}.$$

On observe simultanément deux groupes de droites que nous avons séparés pour plus de clarté dans les figures 1 et 2.

a. A de l'ordre de 10^9 à 10^{10} (fig. 1). *L'énergie d'activation U correspondante est d'environ* 0,10 eV. — Cette valeur est présentée par certains mélanges $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ et l'un des mélanges $FeO-Fe_3O_4$ que nous avons étudiés. Mais d'autres mélanges $FeO-Fe_3O_4$ présentent un maximum à 90°K pour $\log \nu_c = 6$; on possède donc un point pour le tracé de la droite $\log \nu_c - \frac{1}{T}$. Si l'on admet (*fig.* 1) que

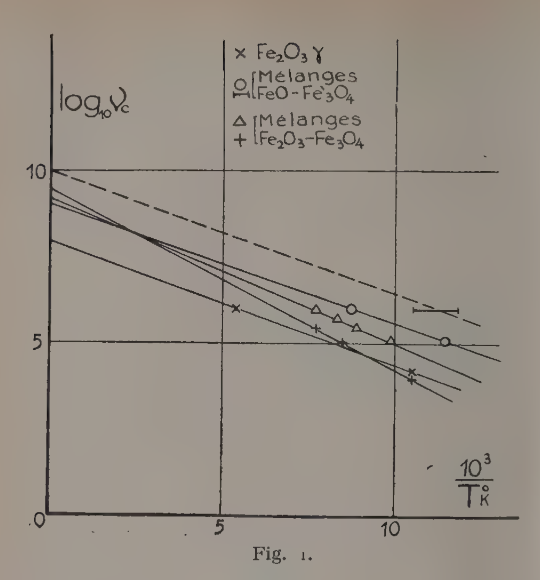


Fig. 1.

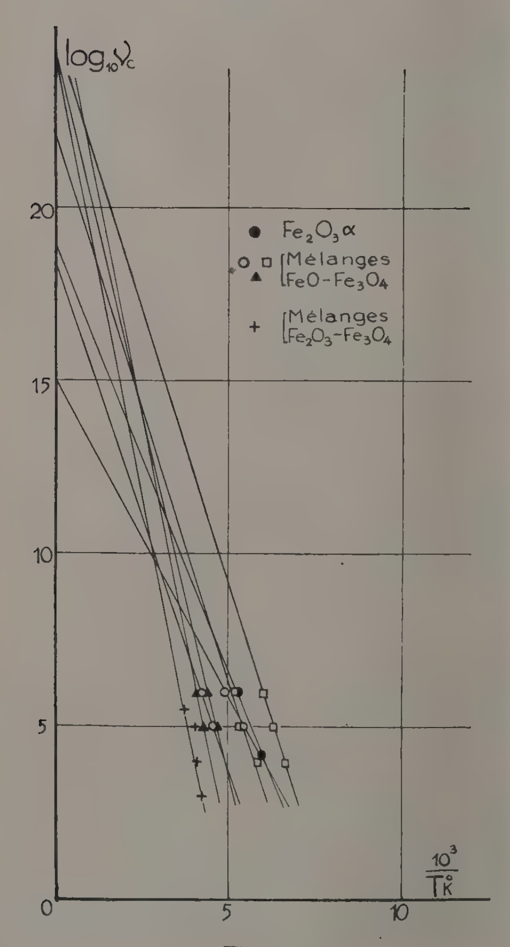


Fig. 2.

cette droite coupe aussi l'axe des ordonnées vers $\log \nu_c = 10$ (c'est-à-dire $A = 10^{10}$), l'énergie d'activation correspondante est encore d'environ 0,10 eV. Les mélanges $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ et $FeO - Fe_3O_4$ présenteraient donc une valeur de l'énergie d'activation de 0,1 eV dont l'origine est peut-être un défaut dû à la présence de Fe_3O_4. *Soulignons que des mesures de la conductivité de* F_3O_4 [4] *avaient donné également* $U = 0,1$ eV.

b. A compris entre 10^{15} *et* 10^{25} (*fig.* 2). — Le phénomène pourrait être d'origine électronique [5]. *L'énergie d'activation correspondante est comprise entre* 0,5 *et* 0,9 eV. Cette valeur est présentée par plusieurs mélanges $FeO - Fe_3O_4$ et un mélange $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$.

2. **L'énergie d'activation de l'oxyde ferrique Fe_2O_3.** — *Variété* α. — L'oxyde $Fe_2O_3\alpha$ chimiquement pur, préparé par déshydratation de l'hydroxyde colloïdal présente une faible absorption avec un maximum Debye vers 200°K pour $\nu_c = 1000$ kHz, qui disparaît par chauffage à haute température sous une faible pression d'oxygène : on pourrait, sous toutes réserves, attribuer ce maximum à un défaut d'oxygène. Une droite $\log \nu_c - \frac{1}{T}$ a pu être tracée pour cet oxyde. *L'énergie d'activation obtenue ainsi par l'absorption hertzienne est* 0,4 eV, *valeur voisine de celle que nous avons calculée* (0,5 eV) *à partir des courbes de conductivité données par Martinet* [2].

Variété γ. — L'énergie d'activation obtenue est 0,07 eV; *c'est justement celle que l'on peut calculer à partir des courbes de Martinet* [2].

Manuscrit reçu le 3 mai 1954.

[1] Freymann R., Rohmer R. et Hagène B. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 130; *Ann. Inst. Polytechnique de Grenoble* (Ondes hertziennes et Magnétisme), janvier 1953.
[2] Martinet J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2167.
[3] Kamiyoshi K. I. — Sc. Rep. R.I.T.U., 1951, **A3**, 716 et un Mémoire en japonais.
[4] Fairweather A., Roberts F. F. et Welch A. J. E. — *Rep. Progr. Physics*, 1952, **42**.
[5] Freymann Mme M. et Freymann R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1256.

ÉNERGIE DU PREMIER NIVEAU EXCITÉ DE $^{80}_{36}$Kr

Par Mmes Jeanne Laberrigue-Frolow
et Nadine Marty,
Collège de France.

L'analyse du spectre β^- du $^{80}_{35}$Br conduit [1], [2] à l'hypothèse de la complexité de ce spectre; la décomposition par la méthode de la droite de Fermi indiquant que le premier niveau excité du $^{80}_{36}$Kr se trouve à 900 keV du niveau fondamental, l'énergie maximum du second spectre β^- est alors $\simeq 1,1$ MeV.

L'existence d'un rayonnement γ de 620 keV accompagnant cette désintégration [3], [4] place, en bon accord avec les prévisions sur les états excités des

noyaux pair-pair [5], ce premier niveau excité de $^{80}_{36}$Kr à 620 keV au-dessus du niveau fondamental (*fig.* 1).

L'écart entre les valeurs ainsi obtenues pour l'énergie du premier niveau excité étant supérieur à l'erreur que l'on peut admettre, à première vue, dans la décomposition par la méthode des droites de Fermi du spectre β^- (*fig.* 2), il nous a paru intéressant d'observer

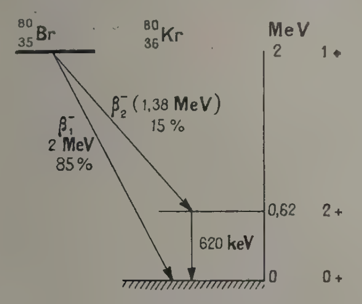


Fig. 1. — Schéma de niveau de $^{80}_{36}$Kr.

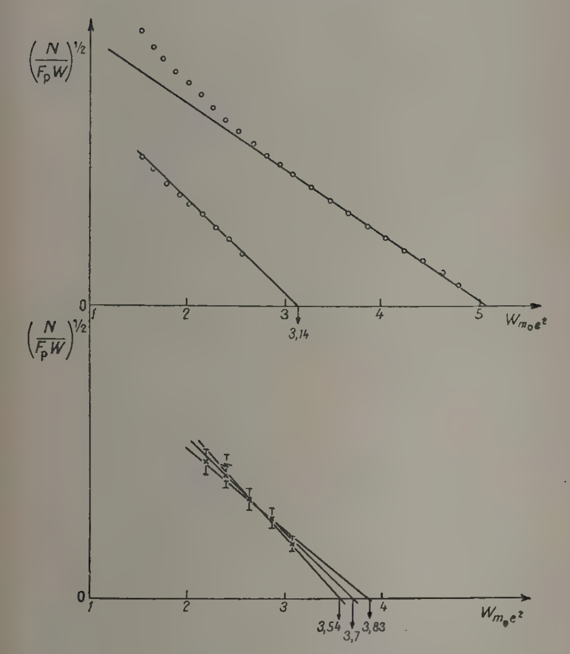


Fig. 2 (*en haut*). — Droite de Fermi du spectre β^- total de $^{80}_{35}$Br.

Fig. 3 (*en bas*). — Droite de Fermi du spectre β^- de $^{80}_{35}$Br en coïncidence avec le γ de 620 keV.

directement la composante du spectre β^- qui se trouve en coïncidence avec le rayonnement γ de 620 keV.

Nous avons utilisé, dans ce but, un spectromètre β type Slätis-Siegbahn associé à un spectromètre à scintillations dans un montage pour mesures en coïncidences, effectué par l'un de nous [6] et testé à l'aide de ^{198}Au.

Le cristal de INa utilisé, de 1,8 cm de diamètre et 2 cm de hauteur, était placé 1 cm derrière la source.

La source était du $^{79}_{35}$Br enrichi isotopiquement (96 pour 100 de $^{79}_{35}$Br; 4 pour 100 de $^{81}_{35}$Br), sous forme de $BrNH_4$ placé sur une feuille de polystyrène de 1 mg/cm² (dimension du dépôt : $\sim$ 1 cm de diamètre) et irradiée pendant 1 h dans le flux de neutrons de la pile de Châtillon fonctionnant à 150 kW.

L'activité du polystyrène irradié dans les mêmes conditions est tout à fait négligeable en β et très faible, avec une période inférieure à 10 mn, en γ.

La sélection en γ permettait de ne compter que les électrons secondaires (Compton et photoélectriques) du γ de 620 keV, d'énergie comprise entre 200 et 620 keV.

Le taux de comptage, dans ce domaine d'énergie, dû aux γ du $^{82}_{35}$Br, est dans nos conditions de mesure de l'ordre de 50 pour 100 du taux de comptage total.

Le diaphragme du spectromètre était à l'ouverture maximum, le pouvoir de résolution étant alors de 6 à 7 pour 100.

Nous commencions nos mesures 1 h après la fin de l'irradiation et comptions le nombre de coïncidences β-γ par γ, pour des énergies β comprises entre 600 et 1200 keV. (Le nombre de coïncidences comptées était de 30 à 60 pour des mesures de l'ordre de 1 h, et en moyenne, il dépassait de cinq fois le nombre des fortuites.)

Il était ainsi possible, connaissant la forme du spectre β^- total, d'éliminer la correction due au temps et d'obtenir la forme de la composante β^- en coïncidence avec le γ de 620 keV.

La figure 3 reproduit la droite de Fermi de cette composante. Les extrapolations possibles permettent de situer son énergie maximum entre 1300 et 1450 keV, nettement au-dessus de la valeur de 1100 keV, obtenue à partir de la décomposition du spectre β^- total et en accord avec l'énergie de 620 keV pour le premier niveau excité du $^{80}_{36}$Kr.

Il semble donc que dans les cas où la seconde composante d'un spectre β a une énergie maxima relativement élevée et une intensité relative inférieure à 20 pour 100, il soit difficile de déterminer avec précision l'énergie du niveau excité auquel aboutit cette composante en utilisant la décomposition par la méthode des droites de Fermi.

Manuscrit reçu le 6 mai 1954.

[1] Laberrigue-Frolow J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2599.
[2] Fultz S. C. et Pool M. L. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 347.
[3] Sharf Goldhaber G. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 356.
[4] Laberrigue-Frolow J., Langevin H. et Bernas R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 677.
[5] Sharf-Goldhaber G. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 587.
[6] Marty N. — Communication à la Société française de Physique du 14 mai 1954.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA RÉALISATION PRATIQUE D'UN THERMOMÈTRE A BRUIT DE FOND

Par MM. Roger Aumont et Jacques Romand,

Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue (Seine-et-Oise).

La mesure de la température thermodynamique

d'un conducteur à partir de la tension de bruit de fond thermique développée par l'agitation des électrons dans ce conducteur présente un intérêt certain, par exemple pour la mesure des températures élevées sous haute pression. Aussi avons-nous entrepris la réalisation d'un dispositif permettant d'effectuer cette mesure, d'après la description du montage de Garrison et Lawson [1], qui est encore à l'heure actuelle le seul existant à notre connaissance. Les premiers résultats que nous avons obtenus [2] semblent intéressants et nous étudions actuellement les performances de notre appareil dans un domaine de température que nous espérons pouvoir étendre jusqu'à 1500° C.

Sans vouloir discuter ici les principes et les possibilités théoriques de la méthode utilisée, nous voudrions simplement signaler quelques remarques techniques que nous avons faites au cours de la mise au point de notre appareil.

1° Le bruit de fond propre de l'ensemble amplificateur est dû presque exclusivement à la première amplificatrice. Nous avons choisi un tube E90CC qui a un bruit plus faible que le tube 6J6 pour une amplification équivalente. D'autre part, il est indispensable de régler avec soin le courant de chauffage de cette lampe, en contrôlant simultanément son bruit et son amplification afin de choisir le point de fonctionnement optimum.

Le montage mécanique du préamplificateur et sa suspension doivent être très soignés afin d'éviter les effets microphoniques rendant les mesures pénibles en raison de la constante de temps élevée des circuits de mesure.

2° Il est indispensable de séparer autant que possible les circuits de mesure et les circuits d'excitation des vibreurs. L'alimentation des vibreurs se fait par des fils soudés directement à la partie supérieure de ceux-ci, sans utiliser les broches réservées à cet effet sur le culot. Afin d'éviter les parasites véhiculés par le secteur nous avons également excité les vibreurs au moyen d'un petit générateur alimenté sur batteries; mais nous pensons que la véritable solution consiste à utiliser des contacts commandés mécaniquement, la source d'excitation se trouvant loin des contacts afin d'éviter toute perturbation.

3° Nous avons réglé les temps de contact des vibreurs au moyen d'un oscillographe à deux faisceaux et, d'autre part, nous avons aligné l'amplificateur 455 kc/s au moyen d'un traceur de courbe.

4° La délimitation de la bande passante de l'amplificateur basse fréquence présente une *importance capitale*; l'ensemble décrit par Garrison et Lawson semble insuffisant à la fois du côté haute fréquence et du côté basse fréquence. Du côté haute fréquence, deux étages de filtre sont insuffisants et il fut nécessaite de couper encore les fréquences élevées avec des filtres appropriés. D'autre part, nous avons dû également utiliser un filtre passe-haut afin de couper toutes les fréquences inférieures à 10 kc/s. On évite ainsi les parasites à basse fréquence ainsi que toutes les perturbations causées par l'effet de scintillation.

Par ailleurs le dispositif utilisé pour le redressement doit avoir le moins de capacité possible.

5° Nous effectuons actuellement les essais d'un montage comportant un enregistreur potentiométrique associé au circuit intégrateur-détecteur. Ce dispositif permet l'enregistrement dans le temps des fluctuations de la position d'équilibre de ce circuit produites par les perturbations parasites. La détermination de la position réelle d'équilibre peut alors être faite graphiquement. Ayant obtenu quelques points pour des valeurs de R_0 voisines de la valeur cherchée, on peut obtenir cette dernière par interpolation graphique. Ce procédé doit augmenter la précision à condition que la température à mesurer reste stable pendant un temps assez long, de l'ordre de 5 mn par exemple. Les résultats obtenus par cette méthode sont encore trop incomplets pour que nous en donnions ici un compte rendu.

6° Nous avons perfectionné le circuit de mesure du rapport des résistances par l'adjonction d'un circuit intégrateur comprenant deux vibreurs et deux condensateurs, destiné à éliminer le bruit de fond propre de l'amplificateur et à assurer la séparation des circuits. Ce montage est semblable à une réalisation décrite par ailleurs [3].

Ces remarques ne sont pas limitatives et il est certain que d'autres perfectionnements peuvent être apportés à ce montage, particulièrement en ce qui concerne le circuit intégrateur-détecteur, duquel dépend en grande partie la précision de l'ensemble.

Une publication plus étendue sera réservée à la description détaillée des particularités de notre montage ainsi qu'aux résultats obtenus.

Manuscrit reçu le 7 mai 1954.

[1] Garrison J. B. et Lawson A. W. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 785 et suiv.

[2] Aumont R., Romand J. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1293-1296.

[3] Aumont R. et Romand J. — *Rev. gén. Électr.*, 1953, **62**, 210 et suiv.

SUR LA MOBILITÉ DES IONS DANS L'AIR

Par Mme E. Montel et M. Ouang Te-Tchao,

École supérieure de Physique et Chimie
Laboratoire de M. Lucas, directeur.

Dans une précédente Note [1], nous avons étudié le fonctionnement de l'Analyseur de mobilités de Paul Langevin et montré que le régime de circulation qui s'établit dans le gaz sous l'effet de la rotation du tambour est bien laminaire.

Ce résultat permet d'appliquer la formule :

$$\theta = \frac{2\omega b^2}{kU} \operatorname{Log}^2 \alpha$$

qui donne la mobilité k des ions du gaz en fonction de la vitesse angulaire ω du tambour, de la différence de potentiel U entre les cylindres fixes, et de l'angle θ entre l'azimut de la fente-source et celui de l'électrode pour lequel on obtient un courant maximum; b et α sont des caractéristiques géométriques de l'appareil.

Des séries de mesures ont été effectuées sur les ions produits dans l'air par les rayons α du polonium, sans précautions spéciales concernant l'état hygro-

métrique de l'atmosphère. U et ω étant fixés, on a fait varier θ et mesuré, pour les ions des deux signes, en fonction de la position de l'électrode collectrice, l'intensité du courant recueilli.

Les résultats montrent qu'on obtient deux maxima de courant pour deux positions différentes correspondant à deux valeurs bien définies de la mobilité. Les courbes ci-après représentent la variation du courant en fonction de l'azimut pour les valeurs

$$U = 95 \text{ V}, \qquad \omega = 3\pi.$$

On obtient deux courbes nettement décalées l'une par rapport à l'autre suivant le sens de la différence de potentiel U, c'est-à-dire suivant le signe des ions recueillis.

Pour la valeur de θ qui correspond sur chaque

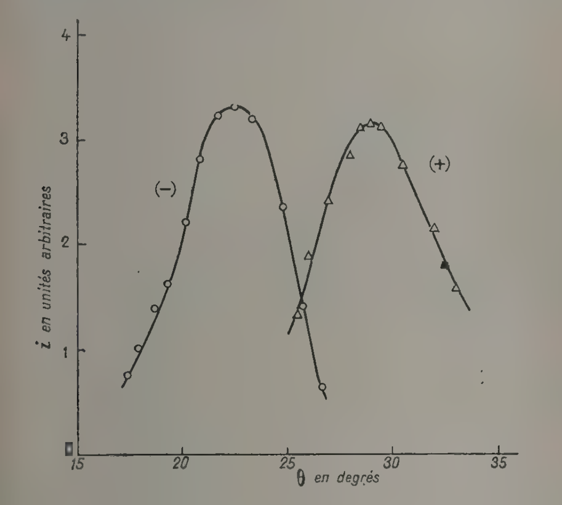


Fig. 1. — Intensité du courant en fonction de l'azimut.

courbe à l'intensité maximum, le calcul de k d'après la formule ci-dessus donne les valeurs :

$k = 1{,}61$ cm : s par V : cm pour les ions négatifs,
$k = 1{,}25$ » pour les ions positifs.

Remarquons que ces valeurs sont bien de l'ordre de grandeur de celles obtenues dans les divers travaux sur la question. Toutefois il faut tenir compte du fait que ces premières mesures ont été effectuées dans l'air ambiant, sans connaissance précise du degré d'humidité.

Manuscrit reçu le 11 mai 1954.

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1543.

LE RÔLE DU PYROGALLOL DANS LE DÉVELOPPEMENT DES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES

Par Mlle Arlette Bonnet,
Service de Physique Nucléaire du C.E.A. Saclay.

Lors d'un précédent article [1], nous décrivions un mode de développement superficiel (1) d'émulsions nucléaires, ayant reçu à la pile de Châtillon un flux intense de neutrons. Nous arrivions ainsi à obtenir une bonne discrimination α pour des plaques Ilford C2 $50\,\mu$ irradiées à 10^{12} n/cm².

Le révélateur était le suivant :

Solution A :

Carbonate de potassium		50 g
Sulfite anhydre de sodium		10
Bromure de potassium		0,5
Eau	Q. S.	500 cm³

Solution B :

Hydroquinone		0,5 g
Eeau	Q. S.	500 cm³

Pour l'emploi, on mélangeait des parties égales de A et de B.

Les plaques étaient préalablement refroidies en glacière à 3°, puis plongées dans ce révélateur à 30°C pendant 5 mn.

Dernièrement, pour des expériences (γ, α) (γ, p) faites au bétatron de Villejuif, nous avons essayé d'améliorer ce développement qui présentait malgré tout quelques inconvénients :

1° *Ce n'était qu'un révélateur superficiel.* Le révélateur à l'hydroquinone ne pénètre pas très bien dans l'émulsion; nous développions un temps très court, il n'y avait donc aucune possibilité de l'utiliser pour l'étude de plaques épaisses.

2° *L'hydroquinone s'oxyde très facilement.* Cette oxydation augmente :

a. avec la teneur en sulfite; or, nous sommes obligés de l'avoir assez élevée afin d'éliminer le peroxyde d'hydrogène se formant dans l'émulsion;

b. avec la teneur en bromure, mais la rapidité de l'émulsion diminuant avec celle-ci, nous avons intérêt à l'avoir assez élevée.

Nous remédions à ces inconvénients en utilisant un révélateur contenant à la fois de l'hydroquinone et du pyrogallol.

Caractéristiques du pyrogallol. — C'est un développateur qui pénètre assez bien dans l'émulsion, même accompagné d'hydroquinone (nous avons obtenu un développement homogène pour des plaques de $400\,\mu$).

— Il a une très grande période d'induction. La plaque a donc le temps de se réchauffer dans le bain chaud avant que le développement ne s'amorce; nous avons ainsi un développement semblable dans toute la profondeur.

— Le pyrogallol est un révélateur tellement lent que, utilisé seul, le voile chimique apparaît presque en même temps que l'image latente.

Par conséquent, nous nous sommes arrêtés à la

(1) Nous désignons ici par « développement superficiel » un développement des couches superficielles d'une émulsion nucléaire; un tel développement n'est pas homogène en profondeur et n'est applicable que pour le développement des trajectoires situées dans les 30 premiers microns de l'émulsion.

formule suivante qui remplit toutes les fonctions désirées :

Solution A :

Carbonate de potassium		50 g
Sulfite anhydre de sodium		10
Bromure de potassium		1
Eau	Q. S.	500 cm³

Solution B :

Hydroquinone		0,5 g
Pyrogallol		0,6
Eau	Q. S.	500 cm³

Le révélateur est employé à parties égales de A et de B.

Conditions d'irradiation, de développement et résultats. — Tous les essais ont été pratiqués sur des plaques Ilford C2 irradiées au bétatron de Villejuif. Les mesures de l'intensité du rayonnement γ ont été effectuées à l'aide d'une chambre d'ionisation à parois épaisses de graphite, l'énergie des γ allant jusqu'à 22 MeV.

Développement superficiel. — Nous procédons de la même manière que dans l'article précédent. Nous avons ainsi obtenu des α très nets dans une plaque irradiée à 1000 R.

Développement en profondeur. — Nous utilisons pour la bonne homogénéité du développement le cycle à deux températures [2].

	100 μ.	200 μ.	400 μ.
Eau distillée à 1°	30 mn	1 h	2 h
Révélateur à 1°	15 »	45 mn	2 h
» 30°	12 »	12 »	12 mn

Avec ce mode de développement, la limite d'irradiation γ au delà de laquelle les protons sont difficilement visibles est de 50 R. Pour les α, il est possible d'atteindre 300 R avec des C2 100 μ.

D'autres expérimentateurs ont déjà utilisé divers systèmes de développements sur des émulsions exposés aux γ. Haenny et Gailloud [3] préconisent un sous-développement par addition d'acide acétique. Millar et Cameron [4] utilisent un révélateur à l'hydroquinone et à la potasse.

Il nous a paru que le révélateur hydroquinone-pyrogallol permettait d'obtenir de meilleurs résultats que ces différents procédés. Le remplacement de la potasse par le carbonate permet, grâce à l'effet tampon, d'avoir des résultats plus reproductibles. Il est difficile de comparer les doses en roentgens mesurées dans divers laboratoires, étant donné le manque de renseignements sur la méthode de mesure utilisée. Nous pouvons seulement constater que le développement indiqué ici nous a donné, avec l'appareil de Villejuif, des résultats nettement supérieurs à ceux donnés par les procédés déjà publiés.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. Berthelot, Chef du Service de Physique Nucléaire du C.E.A.

Je remercie l'équipe de conduite du bétatron qui m'a facilité les irradiations. Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Faraggi qui m'a suggéré ce travail et m'a constamment dirigée de ses conseils bienveillants.

Manuscrit reçu le 13 mai 1954.

[1] Faraggi H., Bonnet A. et Cohen J. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 105-111 A.
[2] Dilworth C. C., Occhialini G. P. S. et Payne R. M. — *Nature*, 1948, **162**, 102-103.
[3] Gailloud M. et Hænny C. — *Sc. Ind. phot.*, 1952, **23**, 209-248.
[4] Millar C. H. et Cameron A. G. W. — *Canadian J. Phys.*, 1953, **31**, 723-757.

APPLICATION DE LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE NUCLÉAIRE A LA MESURE DE LA RADIOACTIVITÉ DES LIQUIDES

Par René Coppens.

Les plaques photographiques sont utilisées pour mesurer la radioactivité des solides par la numération des particules α. On calcule le nombre de désintégrations par centimètre cube de minerai en partant du nombre d'α sortant de 1 cm² de surface par seconde [1]. La méthode a été étendue au dosage de certains corps préalablement soumis à l'action des neutrons thermiques [2]. Elle n'a pas été encore appliquée à la mesure des solutions radioactives, car l'eau gonfle l'émulsion, modifie les longueurs des trajectoires et, surtout, augmente considérablement le « fading » en faisant disparaître les traces au fur et à mesure de leur formation. Il faut, en outre, une solution à pH voisin de 7 ou légèrement supérieur.

Nos essais nous ont conduits à protéger les plaques par une mince couche de celluloïd obtenue par dépôt sur les émulsions d'une solution de celluloïd dans l'acétone. Cette pellicule protectrice n'attaque pas la couche sensible et le développement d'une plaque préalablement impressionnée et recouverte de celluloïd pendant plusieurs jours montre l'existence de traces d'α très nettes sur un fond pratiquement sans voile (*fig.* 1).

Il est extrêmement facile, en utilisant une solution de celluloïd diluée d'obtenir une couche mince (10 μ, par exemple) pouvant être traversée par les rayons α. Une émulsion protégée et recouverte d'un granite avec filon de pechblende montre, après développement, la trace du filon visible à l'œil nu.

La couche de celluloïd est imperméable à l'eau et aux liquides que nous avons employés. Cependant l'eau imprégnant l'émulsion par les bords de la plaque, la couche de celluloïd a tendance à se détacher au bout de 2 ou 3 jours. Il est donc utile, soit de protéger les bords de la plaque par un mastic insoluble, soit de poser une goutte de liquide au milieu de la plaque protégée. En ce cas, une petite cuvette peut être formée par un second dépôt de celluloïd formant rebord.

Nos expériences ont été conduites de la façon suivante :

1° *Protection.* — La plaque est recouverte d'une solution très liquide de celluloïd dans l'acétone puis

abandonnée dans l'obscurité pour séchage, pendant quelques heures.

2° *Impression.* — La plaque protégée est plongée dans le liquide dont on veut mesurer l'activité ou recouverte de quelques gouttes de liquide (éviter l'évaporation en recouvrant la cuvette signalée précédemment par une lamelle de verre).

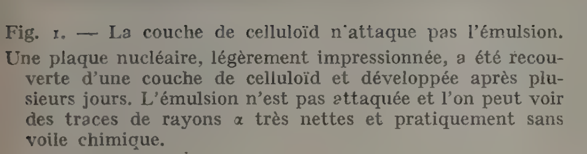


Fig. 1. — La couche de celluloïd n'attaque pas l'émulsion. Une plaque nucléaire, légèrement impressionnée, a été recouverte d'une couche de celluloïd et développée après plusieurs jours. L'émulsion n'est pas attaquée et l'on peut voir des traces de rayons α très nettes et pratiquement sans voile chimique.

3° *Développement.* — Après avoir enlevé la pellicule protectrice, en la tirant par un des coins. Cette pellicule doit être conservée pour mesure de l'épaisseur.

Le calcul du nombre de rayons α émergeant par centimètre carré et par seconde à travers la lame de celluloïd peut être effectué en se basant sur les calculs de Mme Joliot-Curie [1] ou sur ceux de Buttlär-Van Stijvendael [3]. Il y a lieu de déterminer au préalable

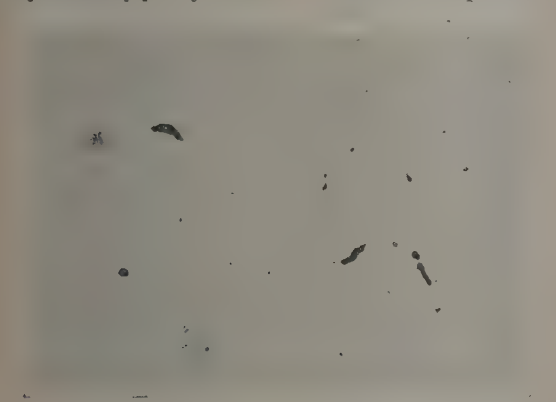


Fig. 2. — Une plaque nucléaire, protégée par une mince couche de celluloïd et plongée dans une solution de nitrate d'uranyle (pH 2) montre au bout de quelques jours un certain nombre de trajectoires de rayons α.

Trois trajectoires α provenant de la solution de nitrate d'uranyle et ayant traversé la couche de celluloïd (les traces sont évidemment raccourcies).

le parcours des rayons α dans le celluloïd. Le calcul doit être fait pour chaque épaisseur de celluloïd, mais il ne semble pas impossible que l'on puisse obtenir des couches d'épaisseur uniforme.

Les expériences faites nous ont donné des trajectoires très nettes après immersion de 70 h dans une solution de nitrate d'uranyle (pH 2) (*fig.* 2). Une goutte de cette solution a été déposée sur la couche protectrice pendant plus de 15 jours sans la moindre attaque.

La méthode semble donc pouvoir être utilisée pour le contrôle des analyses et des purifications et pour l'analyse même des solutions (quelques millimètres cubes suffisent). Il sera sans doute possible de l'étendre à l'étude de la radioactivité des eaux.

Manuscrit reçu le 15 mai 1954.

[1] Curie Mme I. — *J. Physique Rad.*, 1946, **7**, 313.
Coppens R. — *Bull. Soc. Min. Crist.*, 1950, **73** et 1952, **75**.
[2] Ford I. H. et Picciotto E. — *Nuovo Cimento*, 1952, **9**, 2.
[3] Van Stijvendael. — *Bull. Centre Phys. nucl.*, Bruxelles, 1951, **28**.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ET DÉLOCALISATION DES ÉLECTRONS DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES

Par Jean Uebersfeld,
École de Physique et Chimie,
Laboratoire de M. Lucas.

La structure hyperfine des spectres de résonance paramagnétique des ions ou atomes est attribuée à l'interaction de l'électron non apparié avec le noyau. Pour interpréter cette structure hyperfine, la théorie de Abragam et Pryce introduit dans l'hamiltonien de l'ion paramagnétique un terme de la forme $K\mathbf{IS}$, $\mathbf{S}$ et $\mathbf{I}$ désignant respectivement les opérateurs de spins électronique et nucléaire, K étant un facteur ayant les dimensions d'une énergie.

Récemment Kikuchi et Cohen [1] cherchant à interpréter la structure hyperfine des courbes de résonance de deux radicaux libres organiques en solution diluée ont admis que l'électron célibataire interagissait avec deux noyaux et ont introduit dans l'hamiltonien du radical libre l'expression $K_1\mathbf{I}_1\mathbf{S} + K_2\mathbf{I}_2\mathbf{S}$, $\mathbf{I}_1$ et $\mathbf{I}_2$ étant les spins nucléaires des deux noyaux considérés; K_1 et K_2 sont homogènes à des énergies. Des multiplicités trouvées, ils ont pu déduire K_1 et K_2 et ainsi chiffrer le degré d'interaction de l'électron avec chacun des noyaux. Les résultats trouvés sont en accord avec les prévisions générales de la mésomérie.

Une étude systématique des radicaux libres doit permettre non pas comme jusqu'ici d'interpréter les structures hyperfines à l'aide de la mésomérie, mais bien plutôt de donner une nouvelle méthode physique pour vérifier les théories modernes de délocalisation des électrons. L'intérêt et le champ d'application de cette méthode sont renforcés par le fait que l'irradiation à l'aide de rayonnements ionisants permet de créer des radicaux libres dont la résonance paramagnétique a été observée [2].

La concentration des radicaux libres ainsi créés peut être suffisamment faible pour permettre l'obser-

vation des structures hyperfines et nous avons des expériences en cours pour préciser le phénomène.

On pourrait enfin utiliser des radicaux libres obtenus par voie chimique ou des substances irradiées dont un ou plusieurs atomes ont été remplacés par un isotope de spin nucléaire différent. L'interprétation de la multiplicité trouvée dans ce cas donnerait des informations supplémentaires en établissant une ou plusieurs nouvelles relations entre les énergies d'interaction de l'électron célibataire avec les atomes de la structure.

Manuscrit reçu le 15 mai 1954.

[1] Kikuchi et Cohen. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 394.
[2] Combrisson et Uebersfeld. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1397.

COMPTEURS DE GEIGER-MÜLLER A CATHODE EXTERNE DE PETIT DIAMÈTRE

Par Daniel Blanc,

Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France

La technique de construction des compteurs de Geiger-Müller à cathode interne est très difficile pour des cylindres de diamètre inférieur à 1 cm [1]. Parmi les études les plus récentes, nous citerons celle de Dreblow et Stremme [2], qui fabriquèrent des compteurs à cathode d'aluminium et fil de platine de 3, 4 et 5 mm de diamètre. Pour un compteur de 5 mm de diamètre long de 3 cm, le palier a une longueur de 100-150 V, une pente de 20-30 pour 100 par 100 V. Le seuil est de 750 V, le fond de 3 impulsions/mn. En ce qui concerne les compteurs à cathode externe, aucun auteur n'a, jusqu'ici, donné les caractéristiques de détecteurs de petit diamètre, et il semblait même qu'il n'était pas possible de réaliser des compteurs de bonne qualité pour des diamètres inférieurs à 1 cm [3].

Nous avons fabriqué une série de compteurs en verre « novo » ayant un diamètre intérieur de 5 mm et une épaisseur de paroi de 0,5 mm. Suivant l'axe est tendu un fil de tungstène dégraphité et soigneusement calibré de 25 μ de diamètre, relié à chacune de ses extrémités à un fil de copperclad permettant la soudure directe au verre : la tension du fil est obtenue par simple étirage. Il n'est pas nécessaire que le centrage du fil soit très précis. Le détecteur obtenu est très simple et peu coûteux.

Le remplissage est du type classique : méthylal sous la pression de 1 cm de mercure et argon spectroscopiquement pur sous la pression de 8 cm de mercure. On dégaze d'abord pendant 2 h à la pression de 0,1 μ de mercure, sans étuvage.

Les effets d'extrémité, très importants quand le diamètre est petit, sont éliminés totalement par une méthode déjà décrite [4], qui permet, par simple graphitage externe, de réaliser la longueur de cathode désirée (*fig.* 1). Les caractéristiques de comptage ne sont satisfaisantes que si la longueur efficace est supérieure à 1 cm. Le volume sensible minimum est donc de 200 mm³ environ.

Ainsi réalisé, un compteur long de 4 cm possède, pour 7 200 impulsions/mn dues à des γ de 0,5 MeV, un palier long de 800 V présentant une pente de

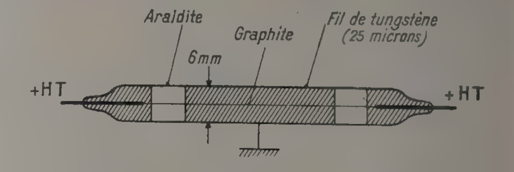


Fig. 1.

5 pour 100 par 100 V; le seuil est alors de 880 V. Le système résistance-capacité auquel est équivalent le cylindre de verre [5] a pour effet d'augmenter le seuil de Geiger avec le taux de comptage, et de

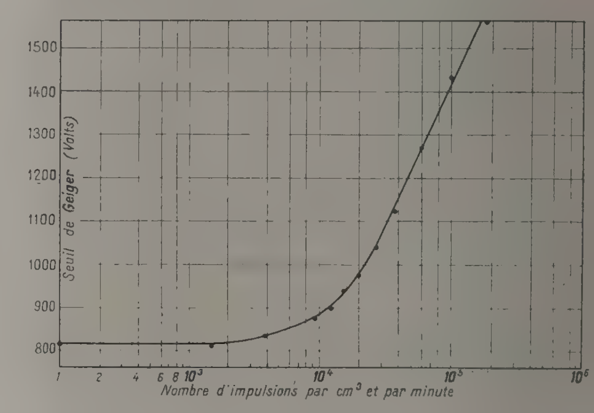


Fig. 2.

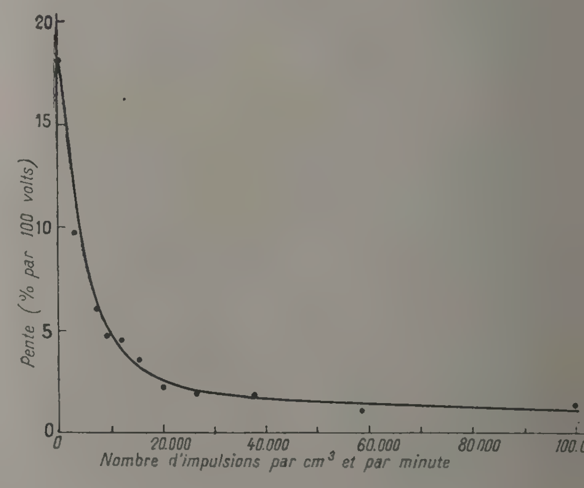


Fig. 3.

diminuer en même temps la pente. La figure 2 donne la variation du seuil de Geiger en fonction du nombre d'impulsions par minute et par centimètre cube de volume efficace, et la figure 3 la variation correspon-

dante de la pente, en pour-cents par 100 V, pour un compteur long de 4 cm. Le seuil du circuit électronique associé est de 1 V, la résistance en série avec le fil de 2 M Ω.

Les compteurs suivent parfaitement une source γ, et ils ont à ce point de vue des performances aussi bonnes que celles de compteurs de même construction, mais de plus grand diamètre.

Dans les conditions de l'expérience, le fond est de 1,8 impulsion/mn et par centimètre de longueur efficace de cathode. Pour le fond, le seuil de Geiger est de 820 V, le seuil de démarrage de 800 V, la longueur de palier de 225 V.

Manuscrit reçu le 15 mai 1954.

[1] CURRAN S. C. et CRAGGS J. D. — Counting tubes. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1949, p. 119.
[2] DREBLOW W. et STREMME W. — *Z. Naturf.*, 1952, **7** *b*, 161.
[3] GRENON M. et VIALLARD R. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 623.
[4] BLANC D. et SCHERER M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 2018.
[5] BLANC D. et ZYNGIER H. — *J. Physique Rad.*, 1954, **1** A, 1.

SUR LE CALCUL DES CONSTANTES VIBRATIONNELLES DE L'OXYDE AZOTEUX

Par M. G. AMAT
et Mme M.-L. GRENIER-BESSON.

Laboratoire de l'Infrarouge du P. C. B., Paris.

Les travaux expérimentaux récents sur le spectre de l'oxyde azoteux et l'observation de plusieurs bandes nouvelles de cette molécule permettent théoriquement un calcul de ses constantes vibrationnelles, tenant compte de l'interaction de résonance anharmonique, du type de Fermi-Dennison, existant entre les niveaux $10^0 0$ et $0 2^0 0$. Du point de vue de cette interaction, les niveaux se répartissent en multiplets de résonance (ou polyades). Le tableau ci-dessous contient les nombres d'onde observés pour les composantes des singulets, doublets et triplets de résonance (définis respectivement par $2v_1 + v_2 - l_2 = 0,2$ ou 4), du type Σ^+, π ou Δ; le niveau le plus bas est le niveau $01^1 0$ pour les bandes dont le numéro a été affecté d'un accent et le niveau $0 0^0 0$ pour les autres bandes. Les nombres d'onde calculés l'ont été à partir des constantes déterminées ci-après.

N°	Niveau supérieur.	$\nu_{obs.}$	Réf.	$\nu_{calc.}$
	Singulets Σ^+ *et* Δ.			
1........	$00^0 1$	2 223,75	[4]	2 223,7
2........	$00^0 2$	4 417,35	[5], [6]	4 417,3
3........	$00^0 4$	8 714,15	[2]	8 713,8
4........	$00^0 5$	10 815,35	[2]	10 816,7
5........	$00^0 6$	12 891,10	[2]	12 889,5
10'.......	$02^2 0$	590,3	[1]	589,5
11'.......	$02^2 1$	2 784,80	[4]	2 784,8
12'.......	$02^2 2$	4 949,20	[7]	4 949,9
	Doublets Σ^+ *et* π.			
13........	$10^0 0$	1 285,0	[1]	1 284,2
14........	$02^0 0$	1 167,0	[1]	1 168,8
14'.......	$02^0 0$	579,3	[1]	580,0
15........	$10^0 1$	3 481,2	[1]	3 480,6
16........	$02^0 1$	3 365,6	[1]	3 364,2
16'.......	$02^0 1$	2 774,92	[4]	2 775,4
17........	$10^0 2$	5 647,0	[7]	5 646,8
18'.......	$02^0 2$	4 940,55	[7]	4 940,6
19........	$10^0 4$	9 888,53	[2]	9 888,6
20........	$10^0 5$	11 964,32	[2]	11 964,2
21........	$11^1 0$	1 867,5	[1]	1 880,04
22........	$11^1 1$	4 062,09	[5]	4 062,1
23........	$03^1 1$	3 931,8	[7]	3 931,7

N°	Niveau supérieur.	$\nu_{obs.}$	Réf.	$\nu_{calc.}$
	Singulets π.			
6........	$01^1 0$	588,8	[1]	588,8
7........	$01^1 1$	2 798,30	[4]	2 798,3
7'.......	$01^1 1$	2 209,52	[4]	2 209,5
8........	$01^1 2$	4 977,83	[7]	4 977,6
8'.......	$01^1 2$	4 389,06	[5]	4 388,9
9........	$01^1 4$	9 246,10	[2]	9 245,7
9'.......	$01^1 4$	8 657,30	[2]	8 656,9
	Triplets Σ^+ *et* π.			
24........	$20^0 0$	2 563,93	[4]	2 560,9
25........	$12^0 0$	2 461,98	[4]	2 462,9
26........	$04^0 0$	2 322,3	[3]	2 324,7
27........	$20^0 1$	4 730,86	[5]	4 729,9
28........	$12^0 1$	4 630,31	[5]	4 630,9
29........	$04^0 1$	4 491,65	[5]	4 491,9
30........	$20^0 3$	8 976,49	[2]	8 977,3
31........	$12^0 3$	8 877,07	[2]	8 876,4
32........	$04^0 4$	10 820,16	[2]	10 811,95
33'.......	$21^1 0$	2 577,12	[4]	2 576,2
34'.......	$13^1 0$	2 457,50	[4]	2 459,8
35'.......	$21^1 1$	4 730,46	[5]	4 730,9

1° En utilisant la formule :

$$\frac{E}{hc} = \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + \omega_3^0 v_3 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2$$
$$+ x_{23} v_2 v_3 + x_{13} v_1 v_3 + x_{12} v_1 v_2 + x_{ll} l_2^2.$$

valable pour l'énergie d'un singulet ou la somme des énergies des composantes d'un multiplet, il vient successivement (les bandes utilisées étant inscrites entre parenthèses) :

$$\left.\begin{array}{l}\omega_3^0 = 2\,238,85\\ x_{33} = -15,10\end{array}\right\}\ \text{(singulets } \Sigma^+\text{)},$$
$$x_{23} = -14,22 \qquad \text{(singulets } \pi\text{)} \quad (^1),$$

(¹) On trouve les valeurs suivantes : — 14,23 (7); — 14,23 (8); — 14,21 (9).

$$\omega_2^0 + x_{22} + x_{ll} = 588,78$$
(comparaison des bandes « chaudes » et « froides ») (²),
$$\omega_2^0 + 3x_{22} + 3x_{ll} = 589,49$$
(singulets Δ) (³),
$$x_{13} + 2x_{23} = -55,7 \quad (\text{doublets } \Sigma^+ \text{ ou triplets } \Sigma^+) \quad (^4),$$
$$\omega_1^0 + x_{11} + 2\omega_2^0 + 4x_{22} = 2\,453,1 \quad (\text{doublets } \Sigma^+),$$
$$3\omega_1^0 + 5x_{11} + 6\omega_2^0 + 20x_{22} + 2x_{12} = 7\,348,6 \quad (\text{triplets } \Sigma^+),$$
$$\omega_1^0 + x_{11} + 4\omega_2^0 + 10x_{22} + x_{12} + 2x_{ll} = 3\,630,53$$
(doublet π).

Un calcul d'élimination donne alors :

$$\omega_2^0 = 588,43; \quad x_{11} = -5,21; \quad x_{13} = -27,26;$$
$$\omega_2^0 + 4x_{22} = 1\,281,45; \quad 4x_{22} + x_{12} = -0,14;$$
$$x_{22} + x_{ll} = 0,35.$$

2° Le coefficient d'interaction étant défini par

$$\left(v_1, v_2, l_2, v_3 \left| \frac{H}{hc} \right| v_1 - 1, v_2 + 2, l_2, v_3\right) = -\left(\frac{W}{2}\right)\left[(v_2+2)^2 - l_2^2\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{v_1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

pour deux niveaux appartenant à un multiplet de résonance [8], si l'on calcule l'écartement des deux composantes d'un doublet Σ^+ et d'un doublet π, on trouve par élimination de W^2 :

$$\omega_1^0 - 4x_{22} \simeq 1\,282,77 \quad \text{et} \quad W \simeq 40,0 \quad (18, 17, 22, 23),$$

d'où

$$\omega_1^0 = 1\,282,11; \quad x_{22} = -0,17; \quad x_{12} = 0,52;$$
$$x_{ll} = 0,52.$$

(²) 588,78 (7, 7′); 588,77 (8, 8′); 588,80 (9, 9′); 587,7 (14, 14′); 590,68 (16, 16′); 588,8 (6).

(³) 590,3 (10′); 589,49 (11′); 588,78 (12′).

(⁴) — 55,55 (24 + 25 + 26, 27 + 28 + 29); —52,7 (13 + 14, 15 + 16); — 55,68 (13 + 14′, 15 + 16′); — 57,6 (15 + 16, 17 + 18′); — 55,7 (15 + 16′, 17 + 18′); — 55,15 (13 + 14, 17 + 18′); — 55,69 (13 + 14′, 17 + 18′).

Ce calcul appelle les observations suivantes :

1° Des résultats expérimentaux supplémentaires seraient souhaitables (en particulier des déterminations plus précises et plus nombreuses pour les doublets Σ^+ et π);

2° Il semble que la théorie de l'interaction de résonance anharmonique du premier ordre ne permette pas, sous sa forme actuelle, d'interpréter de façon très précise les résultats expérimentaux (les calculs effectués en comparant les doublets Σ^+ et π conduisent à des valeurs imaginaires des constantes; de même, les écartements des composantes des doublets et triplets Σ^+ ne sont pas compatibles). Comme pour CO_2, des résultats meilleurs seraient obtenus en supposant que W est une fonction des nombres quantiques [9].

3° Il faudrait enfin tenir compte d'une résonance anharmonique entre le niveau 0 0°1 d'une part et les niveaux 2 0° 0, 1 2° 0, 0 4° 0 d'autre part, (interactions d'ordre 1, 2 et 3 respectivement).

Lettre reçue le 15 mai 1954.

[1] PLYLER E. K. et BARKER E. F. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1827 et 1932, **41**, 369.
LANGSETH A. et NIELSEN J. R. — *Nature*, 1932, **130**, 92.
Cités par HERZBERG G. — Molecular spectra and Molecular Structure, II, 1945, p. 278.

[2] HERZBERG G. et HERZBERG L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1551.

[3] BARCHEWITZ P., GRENIER-BESSON M. L. et AMAT G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 2323.

[4] THOMPSON H. W. et WILLIAMS R. L. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **220**, 435.

[5] DOUGLAS A. E. et MØLLER C. K. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 275.

[6] AMAT G., BARCHEWITZ P. et GRENIER-BESSON M. L. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 563.

[7] AMAT G., BARCHEWITZ P. et GRENIER-BESSON M. L. — Le spectre de N_2O sous grande épaisseur entre 1,5 et 2,5 μ. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, à paraître.

[8] NIELSEN H. H. — *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 90.

[9] TAYLOR J. H., BENEDICT W. S. et STRONG J. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1884.

COMMUNICATIONS
A LA
RÉUNION INTERNATIONALE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Paris, 29 *juin*-3 *juillet* 1953

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 593.

QUELQUES OBSERVATIONS SUR LES SPECTRES INFRAROUGES DES PARAFFINES NORMALES A L'ÉTAT DE SOLIDE CRISTALLIN

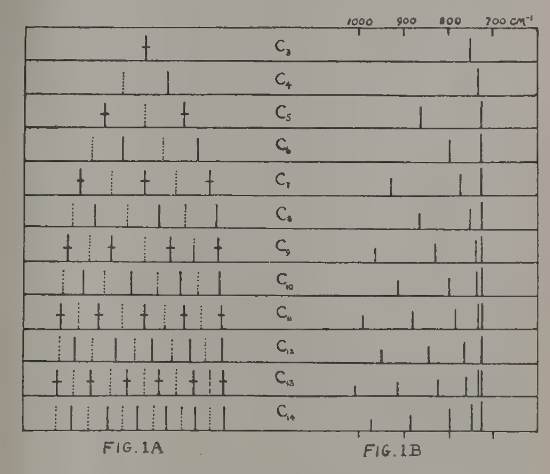
Par J. K. BROWN, N. SHEPPARD et D. M. SIMPSON (Mrs J. N. AGAR),

Departments of Colloid Science and Physical Chemistry,
Free School Lane, Cambridge (Angleterre).

Nous avons présenté, dans un récent article [1], une interprétation des spectres de vibration des paraffines normales en zig-zag planaire, du butane *n* jusqu'au tétradécane *n*, dans la gamme de fréquence comprise entre 700 et 1500 cm^{-1}. L'analyse était principalement limitée aux molécules ayant un nombre pair d'atomes de carbone. Une partie de cette analyse se rapportait à l'attribution des fréquences vibrationnelles de rotation de CH_2 (rocking); on a montré qu'elles donnent naissance, dans le spectre infrarouge du solide, à une série de fortes bandes d'absorption; ces bandes s'étendent vers les fréquences élevées à partir d'une limite voisine de 720 cm^{-1} (pour les molécules à longue chaîne). Nous avons, depuis, complété les données pour les paraffines normales contenant un nombre impair d'atomes de carbone, et nous avons pu interpréter ainsi la série complète des spectres.

Dans l'analyse antérieure [1], les vibrations du squelette de la chaîne paraffinique normale ont été discutées à l'aide d'une distribution théorique simple des fréquences dans laquelle on admettrait que ces modes se subdivisaient de façon régulière, lors de l'augmentation de la longueur de la chaîne (l'éthane étant pris comme origine). Il est possible d'analyser les mouvements de CH_2 de façon analogue; dans ce cas, le propane est pris comme point de départ. Chaque mode normal de vibration des unités CH_2 couplées est associé à un mouvement d'ondes stationnaires et l'on admet qu'un nombre entier de demi-longueurs d'onde doit être compris dans la chaîne. Pour une chaîne renfermant x groupements CH_2, il y a donc x modes et de 0 à $(x-1)$ nœuds.

Dans l'analyse des oscillations de rotation (rocking) de CH_2 le mode normal sans nœud dans la chaîne correspond à une vibration dans laquelle tous les groupements CH_2 exécutent une rotation en phase en dehors de la chaîne. Il est clair que ce mouvement implique le plus grand changement du moment dipolaire et l'on doit s'attendre, par conséquent, à ce qu'il donne naissance à la bande d'absorption infrarouge la plus intense. En outre, la simple considération de la symétrie de cette vibration, pour la série complète des paraffines normales, montre qu'elle est active dans l'infrarouge tant pour les molécules ayant un nombre pair d'atomes de carbone que pour celles qui en ont



A. Distribution schématique des fréquences d'oscillation de rotation (rocking) de CH_2.

———, active dans l'infrarouge; ...., active dans le Raman; —+—, actives dans l'infrarouge et le Raman.

B. Distribution des bandes d'absorption infrarouge observées à partir des spectres des paraffines normales cristallines qui sont attribuées aux vibrations de rotation (rocking) de CH_2.

un nombre impair. La vibration avec $(x-1)$ nœuds correspond au mouvement dans lequel les groupements CH_2 voisins oscillent en opposition de phase de 180°, et il est clair que, pour une chaîne infinie, ceci implique une variation nulle du moment dipolaire. Des considérations de symétrie montrent également que, dans

une chaîne paraffinique normale de longueur finie, ce mouvement n'est actif dans l'infrarouge que pour les molécules ayant un nombre impair d'atomes de carbone. Les éléments de symétrie (et, par suite, l'activité infrarouge et Raman) de toutes les vibrations associées aux x modes peuvent être aisément déterminés, et une distribution schématique de fréquences tenant compte des règles de sélection peut être construite. Ceci est représenté par la figure 1A.

Lorsqu'on applique ce modèle théorique simple à l'attribution des modes de rotation (rocking) de CH_2, il faut tout d'abord fixer l'orientation de la distribution. On a déjà signalé qu'une limite doit être marquée par une série de bandes infrarouges de forte absorption qui sont actives, tant pour les molécules à nombre pair, que pour celles à nombre impair d'atomes de carbone. Cette série est facile à choisir par les spectres infrarouges; son origine apparaît à 748 cm^{-1} dans le spectre du propane [2]. La bande d'absorption infrarouge de cette fréquence a un contour du type C bien défini; ceci montre qu'elle provient d'une vibration dont la classe de symétrie correspond bien à un mode de rotation (rocking) de CH_2. Des analyses détaillées [2] à [5] du spectre du propane sont en accord avec cette attribution. Le second membre de la série se montre à 732 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du butane normal à l'état solide [6] et il est également associé à un contour du type C dans le spectre en phase gazeuse [7]. Dans les molécules à plus longue chaîne, cette série atteint la limite de 720 cm^{-1}; chaque membre est actif dans l'infrarouge. Comme l'orientation de la distribution est fixée, il est possible maintenant de prédire le comportement des autres séries actives dans l'infrarouge. Ainsi, une suite de bandes d'absorption, actives à la fois pour les paraffines normales paires et impaires, aurait son premier membre dans le spectre du pentane normal et se déplacerait vers les fréquences plus basses au fur et à mesure de l'augmentation de longueur de la chaîne Ceci correspond aux séries de fréquences 861, 794 et 773 cm^{-1} des spectres infrarouges du pentane normal, de l'hexane normal et de l'heptane normal, à l'état solide, respectivement. Les 3e, 4e et 5e séries peuvent avoir leurs points de départ à 930, 962 et 988 cm^{-1} dans les spectres des heptane, nonane et undécane normal, et le premier membre d'une sixième série est représenté par une bande d'absorption à 1006 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du tricadécane normal à l'état solide. La suite complète est représentée par la figure 1B. Tous les modes actifs dans l'infrarouge, prévus par le schéma théorique, ont été observés; l'aspect général est suffisamment en accord avec les prévisions pour laisser peu de doute sur l'exactitude de ces attributions. Pour n'importe quel membre de la série, la bande d'absorption infrarouge la plus intense se présente à la limite de basse fréquence de la distribution; il y a une diminution régulière d'intensité des bandes d'absorption restantes attribuées aux modes de rotation de CH_2, comme on peut s'y attendre d'après des considérations théoriques simples.

Une confirmation supplémentaire de l'analyse des modes de rotation (rocking) de CH_2 est fournie par l'examen des spectres infrarouges des cristaux orientés et non orientés de nonadécane normal. Des couches de cristal orientées ont été préparées, avec leurs chaînes paraffiniques orientées dans la direction de propagation du rayonnement. Ce résultat a été établi à partir de la structure du cristal [8] et par des études au microscope polarisant. Le spectre infrarouge du nonadécane normal possède une série de bandes d'absorption qui s'accordent très bien avec la distribution attribuée aux modes de rotation (rocking) de CH_2 dans les molécules les plus petites. Une comparaison des spectres de la substance orientée et non orientée montre que toutes ces bandes d'absorption proviennent de vibrations impliquant un changement du moment dipolaire perpendiculaire à l'axe de la chaîne, en plein accord avec l'attribution adoptée.

La figure 1A montre que les séries de fréquences actives dans le Raman doivent être intercalées entre les membres actifs dans l'infrarouge. Seules quelques séries ont été décelées dans les spectres Raman des paraffines normales cristallines et celles-ci, à une exception près, se trouvent en dehors de la gamme de fréquences trouvée pour les modes de rotation de CH_2 actifs dans l'infrarouge. On ne saurait en être surpris, étant donné que les raies Raman provenant de ces modes sont généralement faibles dans beaucoup d'autres molécules organiques, même dans les spectres à l'état liquide.

Des modèles schématiques de distribution de fréquence peuvent être également appliqués à l'analyse des vibrations de CH_2 du type gauche (wagging) et de torsion (twisting). Les bandes d'absorption provenant de ces modes sont faibles dans les spectres infrarouges des paraffines normales cristallines et, par suite, ne sont pas si facilement décelées. Néanmoins, nous avons pu choisir des séries régulières qui se décomposent à partir d'une origine à 1335 cm^{-1} dans le spectre du propane [2] et forment une distribution en bon accord avec les règles de sélection et le comportement de la polarisation pour les modes « wagging » de CH_2. La limite basse fréquence de cette série est voisine de 1200 cm^{-1} dans les molécules à longue chaîne; il n'est pas facile de déterminer la limite supérieure car la région est en partie masquée par la forte bande d'absorption provenant du mode de déformation symétrique du méthyle. Elle se trouve très probablement vers 1380 cm^{-1} environ. Ces fréquences limites sont en excellent accord avec la gamme trouvée pour les modes (wagging) de CH_2 dans les bromures d'alkyle normal [9] à longue chaîne qui ont des bandes d'absorption infrarouge intenses associées à ce type de mouvement.

Un certain nombre de bandes d'absorption supplémentaires, qui sont très faibles, ont été observées dans les spectres infrarouges de paraffines normales à l'état solide dans la région trouvée pour les vibrations (wagging) de CH_2. Elles ont été attribuées aux modes de torsion de CH_2. Le fait que certaines d'entre elles chevauchent sur les bandes d'absorption provenant des modes « wagging » de CH_2, a empêché une analyse détaillée (quoique plusieurs séries qui obéissent aux règles de sélection pour l'attribution ci-dessus aient été choisies). Il semble probable que la limite supérieure de la distribution des modes de torsion de CH_2 se trouve près de 1300 cm^{-1}.

Un compte rendu plus détaillé de l'analyse des

spectres de vibrations des paraffines normales cristallines [dans lequel sont discutées aussi les vibrations du squelette et les oscillations de rotation (rocking) du méthyle], sera publié prochainement par ailleurs.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Brown J. K., Sheppard N. et Simpson D. M. — *Disc. Trans. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 261.
[2] McMurry H. L. et Thornton V. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1013.
[3] Pitzer K. S. — *Ibid.*, 1944, **12**, 310.
[4] Rasmussen R. S. — *Ibid.*, 1948, **16**, 712.
[5] Sheppard N. et Simpson D. M. — *Quart. Rev.*, 1953, **7**, 19.
[6] Axford D. W. E. et Rank D. H. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 430.
[7] Gates D. M. — *Ibid.*, 393.
[8] Müller A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A **127**, 417.
[9] Brown J. K. et Sheppard N. — Travail non encore publié

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 595.

TRANSITIONS CACHÉES DANS LES BANDES D'ABSORPTION DU STILBÈNE DANS LE PROCHE ULTRAVIOLET [1]

Par R. N. BEALE et E. M. F. ROE,
Chester Beatty Research Institute,
Royal Cancer Hospital, London, S. W. 3 (Grande-Bretagne).

Le spectre d'absorption du *trans*-stilbène (*trans*-S) entre 200 et 350 mμ se sépare en trois bandes distinctes dont les maxima, en solution éthanolique, se trouvent à 295,5 (*A*), 228,5 (*B*) et 202,5 mμ (*C*) (*fig.* 1, courbe I). La substitution, en position 4,

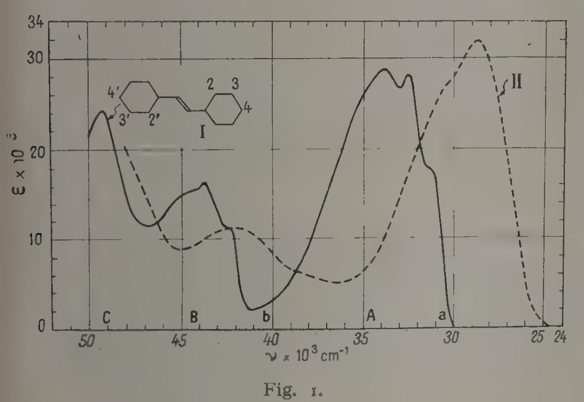
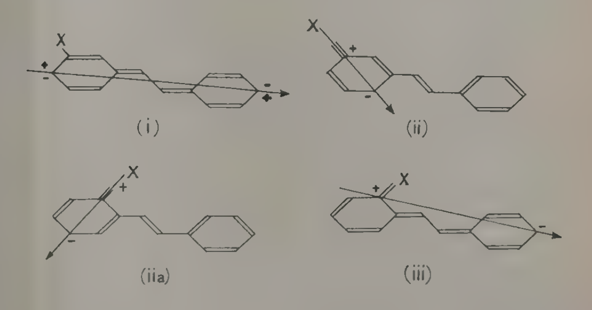


Fig. 1.

d'un radical alcoyle, méthoxy ou d'un groupe basique provoque un déplacement des bandes A et B vers le rouge de quantités différentes (*A* se déplace plus vite que *B*) et des changements en proportion variable dans la forme des bandes particulièrement de *A*. Cependant, l'allure de *A* demeure simple, comme on peut le voir sur le spectre du diméthylamino-4 stilbène (*fig.* 1, courbe II; DMA 4 S), et ses changements provenant d'une perturbation en position 4 deviennent du fait, en accordant des calculs théorique et semi-théorique que la transition est du type *NV*, polarisée longitudinalement de sorte qu'une perturbation appliquée longitudinalement conserve pratiquement la même symétrie autour de l'axe longitudinal de la molécule.

Si les substitutions sont faites en positions 2 ou 3, on obtient des résultats tout à fait différents, et, si l'on introduit des groupes tels que NH_2 ou NMe_2 produisant une perturbation assez importante, de nouvelles zones d'absorption apparaissent. Ceci n'est pas inattendu puisque la symétrie géométrique de la molécule se trouve rompue et que les orbitales et les nœuds des électrons π sont déformés par de tels substituants sur le côté de la molécule. On doit aussi s'attendre à ce que les effets soient différents selon qu'on a affaire aux positions 3 ou 2. Dans la terminologie de la résonance, une substitution perturbatrice en 3 peut être considérée en dehors de la conjugaison, la molécule formant un tout, comme le montre la structure (I), de sorte qu'une nouvelle structure (II) doit produire une contribution importante à l'hybridation et être mise en évidence par ses effets sur des transitions transversales qui peuvent se produire [2].



(1) Le texte intégral paraîtra au *Journal of the Chemical Society*.

(2) Dans les dérivés par substitution en 2, en plus d'une structure (II *a*), analogue à (II), la structure (III) doit fournir une contribution importante.

Comme l'intensité totale d'un spectre est proportionnelle au nombre d'électron π et comme on prévoit que la transition NV_1 du stilbène en contient la majeure partie, il est possible que, si des structures comme celles-ci fournissent une contribution importante, il se produise une redistribution de l'intensité aux dépens de NV_1 et que de faibles transitions, cachées dans l'enveloppe d'absorption, puissent apparaître. Nous avons tenté une classification des nouvelles bandes observées, dans le cadre des transitions prédites théoriquement; bien que nous ne considérions cette classification que comme un essai, car les conclusions relatives aux polarisations des bandes basées sur les effets des perturbations ressortent de la théorie classique et n'ont encore aucune base en mécanique quantique.

Le spectre du styrène [1] (*fig.* 2) est intéressant à ce point de vue. On y voit trois régions principales d'absorption :

1° Le système faible, situé vers les grandes longueurs d'onde, correspondant au système interdit du benzène à 260 mμ;

2° La bande NV_1 polarisée suivant le grand axe, se rapportant peut-être d'après Walsh [2] à la transition 200 mμ du benzène considérablement déplacée vers le rouge lors du couplage avec le groupe éthylénique. Platt [3] a observé, lorsque le couplage du benzène augmente, que la bande NV_1 se déplace vers le rouge deux fois plus vite que la bande interdite;

3° La bande intense située au-dessous de 200 mμ qui correspond probablement à la transition du benzène voisine de 56 000 cm^{-1}. Il s'agit, presque certainement d'une transition impliquant une orbitale

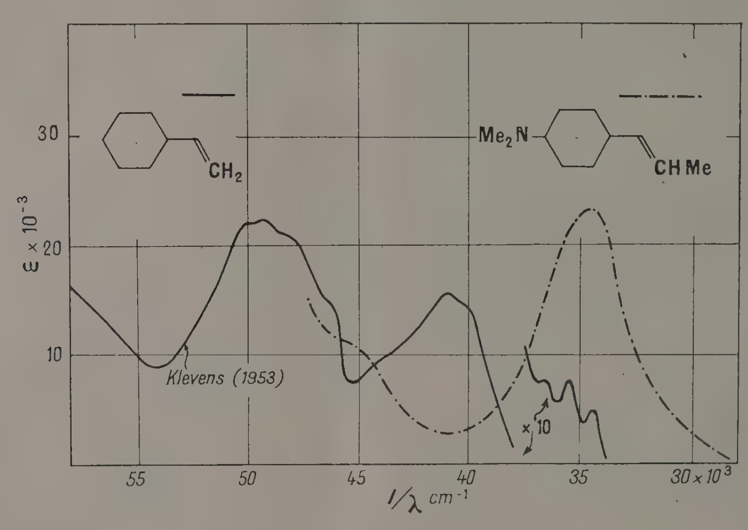


Fig. 2.

localisée au noyau benzénique et polarisée *longitudinalement*, d'après Platt. On doit encore faire deux remarques : *a.* l'asymétrie de NV_1 du côté des courtes longueurs d'onde et *b.* l'inflexion du côté des grandes longueurs d'onde de la troisième transition (50000 cm^{-1}) Tout cela, compte tenu de la preuve que nous donnerons ci-après, suggère l'existence possible d'autres transitions cachées vers 44 000 et 46 000 cm^{-1}. Une théorie des orbitales moléculaires, du type LCAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques) excluant la possibilité de transitions triplets, prédit, pour des molécules de ce type, quatre fortes transitions singulet, de polarisations *long.*, *trans.*, *trans.*, *long.* Puisque NV_1 est polarisée *longitudinalement*, Platt a suggéré que, dans le cas du styrène, les deux premières transitions sont à intervertir. Ainsi, si la transition intense du noyau phényl est polarisée longitudinalement, au moins une transition *trans* reste non identifiée sur le styrène.

Dans son dérivé diméthylamino-4, la bande NV_1 du styrène (*fig.* 2) se déplace plus rapidement vers le rouge que la bande interdite à 36 000 cm^{-1}, qui a perdu sa structure fine et devient légèrement plus intense. Platt (*loc. cit.*) a même supposé que, dans le cas du stilbène, NV_1 se déplace même davantage en relation avec cette bande faible jusqu'à la recouvrir. Nous suggérons, de plus, que le déplacement vers le rouge de l'inflexion du spectre du styrène, située à 46 000 cm^{-1} en dehors de l'enveloppe de la transition 50 000 cm^{-1}, à dégénérescence multiple, la sépare, dans le stilbène, en tant que seconde transition discrète (B) vers 228,5 mμ, ce qui est à comparer avec l'inflexion correspondante à 45 000 cm^{-1} du diméthylamino-4 styrène. Toutefois, nous ne parlerons ici que des changements qui se produisent dans la région NV_1 des dérivés du stilbène.

Les résultats spectraux de la perturbation par un substituant dans le stilbène en position 4 sont représentés dans la figure 3. Il semble que l'effet perturbateur augmente dans l'ordre suivant : MeO < NH_2 < NMe_2. En plus du déplacement de fréquence de NV_1, et de la légère variation de la bande B, l'absorption augmente dans la région du minimum situé entre NV_1 et B. Si ces deux bandes sont séparées d'une manière aussi évidente que

possible sur le graphique, on peut voir qu'entre elles, il n'est pas déraisonnable de supposer l'existence d'une faible bande, dont l'intensité augmente un peu du dérivé méthoxy au dérivé diméthylamino, sans toutefois devenir très forte. L'intensité de NV_1 ainsi séparé

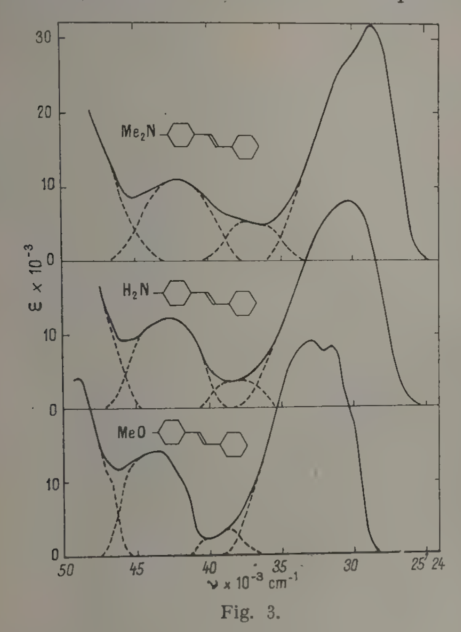


Fig. 3.

(en termes de la force oscillatrice, *f*), est de 0,73 dans le *trans*-S et elle croît à 0,78 ou 0,79 dans ces trois dérivés. La petite bande donne $f = 0{,}03$ pour le *trans*-S et augmente à $f = 0{,}045$ et à 0,1 respectivement pour les dérivés MeO et NMe_2.

La figure 4 présente les résultats correspondant aux dérivés substitués en position 3. Seulement dans le dérivé MeO (MeO 3 S) se conserve une enveloppe analogue à celle du stilbène, avec une absorption légèrement accrue du côté des grandes longueurs d'onde de NV_1 et un minimum considérablement renforcé. Pour les dérivés NH_2-3 et NMe_2-3 (A 3 S et DMA 3 S) le changement du côté des grandes longueurs d'onde est plus net, de sorte que, pour le cas du DMA 3 S, une nouvelle bande apparaît dans cette région, et que la structure vibrationnelle est visible dans NV_1, semblable à celle du *trans*-S lui-même. Il y a un changement prononcé dans la région du minimum, et le maximum du côté des faibles longueurs d'onde de NV_1, dans DMA 3 S, peut être attribué au recouvrement avec NV_1 de la faible bande 38 300 cm^{-1} très renforcée. Dans le cas du A 3 S, l'enveloppe donne beaucoup moins de renseignements sur la structure cachée et les séparations sont bien moins précises. Les points intéressants sont les suivants :

1° La bande NV_1, ainsi séparée, apparaît à peu près à la même fréquence pour ces dérivés que dans le stilbène *trans*-S;

2° Il y a une décroissance de la valeur de *f* de 0,7 pour le MeO 3 S, à 0,56 pour le A 3 S et 0,65 pour le DMA 3 S;

3° La nouvelle transition, située du côté des grandes longueurs d'onde, a un *f* de l'ordre de 0,07 pour le AS et le DMAS;

4° La transition située du côté des courtes longueurs d'onde, comme nous l'avons isolée a un $f \sim 0{,}1$ pour le MeOS et $\sim 0{,}4$ pour le DMAS. S'il est permis de supposer que ces substitutions en 3 affectent principalement les transitions polarisées *transversalement*, tandis que, à la position 4, elles influent plutôt sur les transitions *longitudinales*, il s'ensuit que les transitions *transversales* sont cachées sur les deux côtés de la bande NV_1 du stilbène. On peut tirer de semblables conclusions des spectres du diphényle et de ses dérivés. Wenzel [4] a attribué la faible transition, observée du côté des plus grandes longueurs d'onde sur les spectres de certains dérivés du diphényle substitués en 3, à la transition polarisée *transversalement* prédite par Platt du côté des courtes longueurs d'onde par rapport à la principale bande NV_1. Mais les spectres [5], [6] montrent aussi une asymétrie du côté des courtes longueurs d'ondes de NV_1, moins marquée mais assez semblable à celle des stilbènes substitués en 3. Le changement de l'asymétrie de cette bande, dans la région du minimum d'absorption de ces derniers spectres et son intensification, avec réduction de la force oscillatrice *f* de NV_1, sont intéressants. Il est possible que cette bande soit elle-même multiple, comme le suggère l'examen du spectre du DMA 3 S (*fig.* 4).

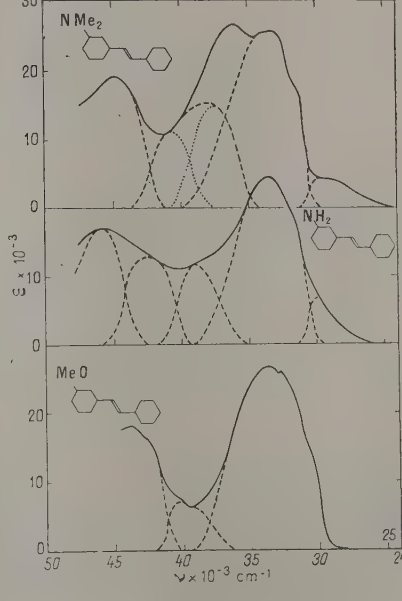


Fig. 4.

La figure 5 montre les spectres des dérivés substitués en 2 analogues aux précédents, mais plus compliqués. Un empêchement stérique apparaît, qui empêche probablement la planéité du stilbène, et qui, dans le cas du DMA 2 S, gêne beaucoup l'interaction du groupe basique. De nouveau le MeOS est le plus

semblable au stilbène, mais il possède une bande dédoublée du côté des plus grandes longueurs d'onde;

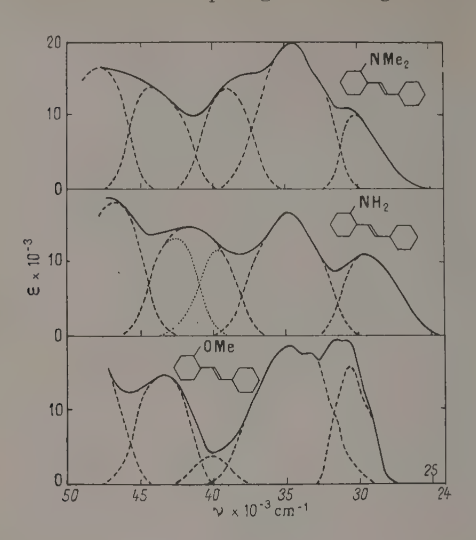


Fig. 5.

si elle est analysée comme le montre la figure, elle laisse apparaître une transition NV_1 d'intensité réduite, à la même fréquence que celle du *trans*-stilbène. Des résultats analogues suivent pour les deux composés basiques. Des variations de la transition nouvelle, située du côté des grandes longueurs d'onde, peuvent être dues, en partie, à la variation de l'empêchement stérique et, par suite, à l'interaction variable du substituant. L'accroissement des valeurs de f pour cette bande (MeO $\sim$ 0,2; $NH_2 \sim$ 0,1; $NMe_2 \sim$ 0,13), par rapport à celles des substitués en 3, peut être relié aux abaissements d'intensités de NV_1 qui, une fois analysés, donnent les valeurs suivantes de $f \sim$ 0,5, 0,4 et 0,46 respectivement; ce qui résulte peut-être du mélange des propriétés de transitions différentes. L'intensification de la bande, sur le côté des courtes longueurs d'ondes de NV_1, est encore plus apparent dans le composé NMe_2.

La figure 6 résume notre essai de classification des bandes discutées. Les traits verticaux représentent les bandes très visibles ou supposées; leur position sur l'échelle donne les fréquences au maximum $\varepsilon_{m \cdot 1}$. Nous avons aussi indiqué, au-dessus de chaque trait, la valeur de ε correspondante, mise entre parenthèses quand la bande a été estimée par séparation graphique, ou non lorsque le maximum ou l'inflexion

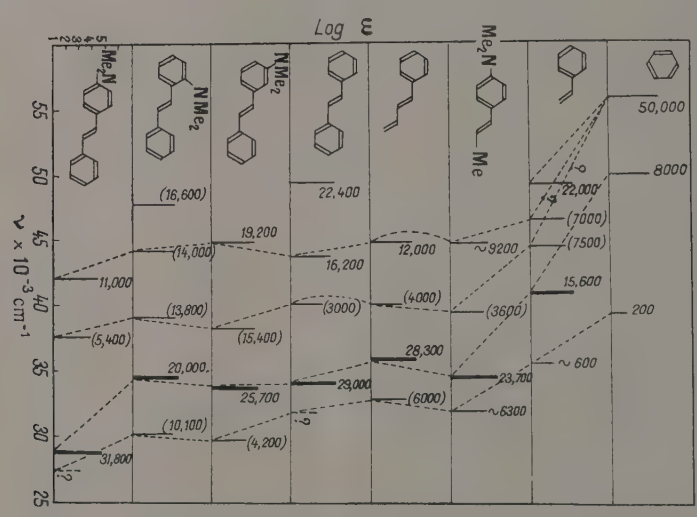


Fig. 6. — Proposition de classification des bandes des stilbènes.

est bien apparent. La hauteur des traits est proportionnelle à log ε_{max}. Nous n'avons parlé que des trois bandes de plus grandes longueurs d'onde et les résultats relatifs au phénylbutadiène ont été pris à une courbe de Braude et coll. [7]. Les origines suggérées pour les bandes dans le benzène et le styrène sont indiquées par des pointillés, et les transitions NV_1 sont mises en évidence par un trait plus gras. Même sur un tableau aussi peu précis, les changements de fréquence de NV_1 apparaissent clairement, comme ceux de la faible bande située à de grandes longueurs d'onde qui proviendrait, au moins en partie, de la transition interdite du benzène à 260 mμ. Nous n'avons tenu compte ici que des changements importants intéressant la région du minimum; un travail ultérieur peut fournir une interprétation de la multiplicité apparente de ce système de bandes chez certains dérivés.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Klevens. — *J. Polymer Sc.*, 1953, **10**, 97.
[2] Walsh. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **191**, 32.
[3] Platt. — *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 101.
[4] Wenzel. — *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 403.
[5] Wenzel. — *Loc. cit.*
[6] Woods et coll. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3221.
[7] Braude et coll. — *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1087.

EMPLOI DES COORDONNÉES SYMÉTRIQUES DE FORCE DE VALENCE MIXTE

Par W. J. ORVILLE THOMAS,

The Edward Davies Chemical Laboratories,
University College of Wales, Aberystwyth (Wales) (Grande-Bretagne).

Sur la base de l'attribution des fréquences fondamentales de vibration du Dr J. C. Evans pour la molécule de formamide [1], les constantes de force intervenant dans la fonction potentielle quadratique de la molécule ont été obtenues.

Une force de rappel est mise en jeu, quand une liaison chimique s'allonge durant la vibration. Pour un petit déplacement Δr, la loi de Hooke se trouve vérifiée et la variation de l'énergie potentielle du système s'écrit $V = \frac{1}{2} f \Delta r^2$, où f est la constante de force d'allongement de la liaison. Les constantes de force donnent une mesure directe de la force des liaisons de valence et renseignent sur la nature de la liaison chimique. Elles peuvent être calculées explicitement, pourvu que l'on connaisse suffisamment de fréquences de vibration, y compris les fréquences isotopiques. Cependant, dans la majorité des cas, on ne connaît pas suffisamment de fréquences pour obtenir une solution explicite des constantes de force.

Pour la formamide, la grandeur de la tâche peut être mesurée par les considérations suivantes. La formamide a 12 vibrations fondamentales. Huit d'entre elles appartiennent à la classe de symétrie A et 36 constantes de force leur sont associées, alors que les quatre autres sont des vibrations de la classe A″ régies par dix constantes de force. Toutes ces constantes ne sont pas différentes en valeur. En tout, donc, pour avoir une solution explicite de ces constantes de forces, nous avons besoin d'environ 46 fréquences. Ceci conduit à un système simultané d'équations fréquences-constantes de force. Formellement, ce grand nombre d'équations peut être résolu; mais, puisqu'elles contiennent les produits des constantes de force jusqu'à la huitième puissance, la tâche n'est pas facile à entreprendre. On verra, alors, que quoique le formamide soit, relativement parlant, une molécule très simple, c'est un travail très important que d'obtenir explicitement ses constantes de force.

Heureusement, cependant, les constantes de force peuvent se déterminer en utilisant une solution de l'équation séculaire de vibration développée par Torkington [2]. Afin d'introduire plus de souplesse, des coordonnées symétriques de force de valence « mixte » (V.F.S.C.), contenant un paramètre p variable ont été utilisées [3], [4], [5], [6].

Sur la base de ce travail [3], [4], [5], [6], on a trouvé que la solution, la plus plausible physiquement, pour les constantes de force, était obtenue quand les coordonnées décrivaient d'une manière approximative la forme physique des vibrations.

En première approximation, le formamide peut être traité comme un système de trois particules (*fig.* 1).

Ce système a trois vibrations fondamentales, dont la description et la forme physique approchée sont indiquées.

Il est clair que, en général, les vibrations fondamentales possèderont des coordonnées normales de la forme

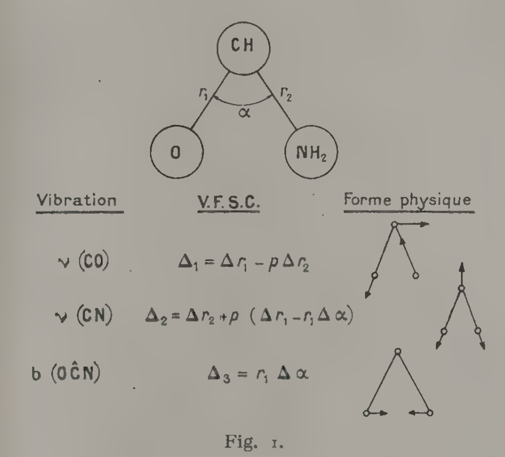


Fig. 1.
La formamide comme un système à trois particules.

$$\Delta i = \Phi_i(\Delta r_1, \Delta r_2, r_1 \Delta\alpha) \qquad (i = 1, 2, 3),$$

par exemple, la vibration de valence de CO pourra être décrite par une des V. F. S. C. mixtes suivantes :

$$\Delta_1 = \Delta r_1 \pm p \Delta r_2$$

ou

$$\Delta_1 = \Delta r_1 \pm p \Delta r_2 \pm p r_1 \Delta\alpha,$$

avec des combinaisons semblables pour les autres coordonnées. On a trouvé que l'ensemble homogène des constantes de force le plus consistant physiquement était obtenu quand on utilisait l'ensemble des V. F. S. C. mixtes donné dans la figure 1. Les coordonnées Δ_1, Δ_2 et Δ_3 sont précisément les types de coordonnées nécessaires pour décrire des vibrations de valence pseudo antisymétrique et pseudo symétrique et une vibration de déformation. Un autre fait intéressant est que ces coordonnées sont celles qu'on aurait choisies sur la base de changements anticipés dans l'hybridation de l'atome de carbone, pendant les vibrations fondamentales.

Généralement, on s'attend à ce que la vibration ν (C=O) soit de caractère antisymétrique; c'est-à-dire quand $\Delta r_1 > 0$, $\Delta r_2 < 0$. Une augmentation dans la longueur de la liaison r_1 tendra à accroître le caractère p de l'orbitale de liaison du carbone. Ceci, en retour, tendra à diminuer l'angle OCN. Cet effet, cependant, tendra à être annulé par la diminution correspondante de la longueur de la liaison CN. L'angle α ne change pas beaucoup en valeur, et c'est pourquoi $\Delta\alpha$ n'entre pas dans Δ_1. Pendant la vibration pseudo symétrique ν (CN), comme les liaisons CO et CN s'allongent, on s'attend à ce que l'angle α décroisse à cause des changements d'hybridation de l'atome de carbone. Pendant la vibration de déformation, les longueurs des liaisons r_1 et r_2 varient peu.

On a trouvé qu'il faut tenir compte de ce fait, c'est-à-dire, par exemple, qu'un terme contenant $\Delta\alpha$ est inclus dans Δ_2, sinon on aboutit à des constantes de force improbables physiquement. Il est intéressant de trouver que les constantes de force, les plus plausibles physiquement, s'obtiennent quand on choisit des V. F. S. C. mixtes basées sur les effets prévus de changements d'hybridation.

En utilisant ces V. F. S. C. mixtes, on obtient les constantes de force f pour diverses valeurs de p ($0 \leq p \leq 1$). On peut alors tracer les courbes de f en fonction de p. Ces courbes représentent un nombre infini de systèmes correspondants de constantes de force. Une méthode raisonnable d'interpolation a été mise au point [5] en se basant sur les relations de Gordy utilisées avec des molécules de référence, dont les constantes de force sont exactement connues. Quelques-unes des principales constantes de force, obtenues pour la formamide, sont données dans le tableau I, avec la variation de chaque constante de force pour un changement de $\pm 0,3$ unité de f (CO).

Par comparaison avec d'autres molécules, nous savons qu'une constante de force de CO d'environ 12.10^5 dynes/cm représente une double liaison, tandis qu'une constante de force de CN d'environ 5.10^5 dynes/cm indique une simple liaison CN.

Pour avoir le maximum de caractère de double liaison dans la liaison CN, la configuration la plus favorable, pour la molécule de formamide, aurait été une configuration totalement plane, avec l'atome d'azote dans l'état de valence ternaire. Les trois orbitales hybrides sp_2 formeraient des liaisons σ avec les atomes C et H. Dans ces circonstances, le groupe OCN aurait quatre électrons $2p\pi$. Ceci pourrait être satisfait dans des orbitales moléculaires de la forme générale :

$$\Psi = a\Phi(O : 2p) + b\Phi(C : 2p) + c\Phi(N : 2p).$$

Deux des électrons pourraient être dans une orbitale moléculaire liante, embrassant les trois noyaux, tandis que les deux autres électrons π sont placés sur ce qui est virtuellement une orbitale moléculaire non liante associée aux atomes d'oxygène et d'azote. Dans des circonstances favorables ($a \approx b \approx c$), les liaisons CO et CN pourraient avoir des ordres de liaison d'environ 1,5. Dans ces conditions, on pourrait s'attendre à ce que chaque liaison ait une constante de force d'environ 9.10^5 dynes/cm.

TABLEAU I.

Constantes de force de la formamiae.

Constante de force.	Valeur (en 10^5 dynes/cm).	Variation.
f(CO)........	12,0	$\pm$0,30
f(CN)........	6,2	$\pm$0,20
$f(\alpha)$..........	1,29	$\mp$0,02
$f\left(\frac{CO}{CN}\right)$......	0,70	$\pm$0,40
$f\left(\frac{CO}{\alpha}\right)$......	0,41	$\pm$0,08
$f\left(\frac{CN}{\alpha}\right)$......	— 0,14	$\pm$0,14

Les constantes de force, obtenues pour les liaisons CO et CN du formamide, fournissent alors un argument fort pour le rejet du modèle plan pour le formamide. Les constantes de force indiquent qu'il y a peu ou pas de caractère de double liaison dans la liaison CN, la liaison CO étant presque une double liaison pure.

Ceci fournit une confirmation indépendante que la configuration géométrique, déduite par J. C. Evans [1] pour la molécule de formamide à l'état de vapeur, est correcte.

Afin d'obtenir une image complète de la fonction potentielle, le formamide a été traité comme un système à quatre et à cinq particules : $H.CO.NH_2$ et $O.CH.NH_2$.

Un article plus détaillé sur cette méthode paraîtra prochainement.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] EVANS J. C. — Réunion Spectroscopie Moléculaire, Paris, 1953.
[2] TORKINGTON P. — *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 1026.
[3] ORVILLE THOMAS W. J. — *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1162.
[4] ORVILLE THOMAS W. J. — International Spectroscopic Conference, Bâle, 1951.
[5] ORVILLE THOMAS W. J. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2383.
[6] ORVILLE THOMAS W. J. — *Trans. Faraday Soc.*, sous presse.
[7] GORDY W. — *J. Chem. Physics*, 1946, **14**, 305.
[8] GORDY W. — *J. Chem. Physics*, 1947, **15**, 305.

ÉLARGISSEMENT DÛ A LA FORCE CENTRIFUGE DANS DES NIVEAUX COMPOSANTS SÉPARÉS PAR UN DÉDOUBLEMENT DU TYPE l (1)

Par HARALD H. NIELSEN,
Department of Physics and Astronomy
The Ohio State University, Columbus, Ohio (États-Unis).

Introduction. — Des mesures soignées sur l'importance du dédoublement du type l, en particulier dans le cas de molécules linéaires, ont été poursuivies par divers chercheurs. Les mesures s'accordent bien, en général, avec les valeurs prédites par la théorie pour de telles molécules. Des écarts, dans la grandeur du facteur q relatif au dédoublement du type l, qui dépendent du nombre quantique J, ont été cependant observés, dans quelques cas, particulièrement, par exemple, avec HCN, par Shulman et Townes [1]. Shulman et Townes ont indiqué ici une différence, dans l'écart de q à partir de sa valeur à $J = 0$, d'environ 0,18 Mc/s, dans les états $J = 8$ et $J = 10$, vis-à-vis des états $J = 10$ et $J = 12$. On a fait remarquer ultérieurement que, si la théorie du dédoublement du type l était étendue au quatrième ordre d'approximation à q, il fallait considérer, dans le cas de molécules linéaires, un terme de correction : il possédait un ordre de grandeur correct et était de la forme : const. $B_e\left(\frac{B_e}{\omega_t}\right)^3(V_t+1)\,J^2(J+1)^2$ [2]. Cette correction étant proportionnelle à $J^2(J+1)^2$ peut s'interpréter comme une distorsion centrifuge.

L'effet a été étudié expérimentalement par Weatherly et Williams [3], qui ont effectivement aussi observé une variation de q avec J, mais l'écart est opposé, quant à son signe algébrique, à celui qu'ont indiqué Shulman et Townes (2). Les résultats, énoncés dans la référence [2], correspondaient à un ordre de grandeur calculé et aucune conclusion définie ne pouvait s'en déduire relativement au signe algébrique du terme correctif. Aussi allons-nous réexaminer cette question d'une manière plus approfondie et déduire une expression pour q, dans le cas de molécules linéaires, qui soit valable à une approximation voisine plus élevée que celle que l'on donne habituellement. Dans ce qui suit, nous appliquerons les résultats de mesures dans le domaine des microondes, faites par Weatherly et Williams sur le spectre de HCN et DCN.

2. L'hamiltonien en Mécanique quantique. — L'hamiltonien en Mécanique quantique pour une molécule polyatomique, a été développé suivant les ordres de grandeur par l'auteur [4], [5] et il n'est pas nécessaire de le reproduire ici. Il est normalement avantageux d'appliquer une transformation de contact à l'hamiltonien de la molécule, de telle manière que l'hamiltonien transformé du premier ordre, H_1, s'évanouisse au deuxième ordre [6]. C'est particulièrement vrai parce que, sauf dans des cas particuliers, H_1 ne contribue pas à l'énergie avant le deuxième ordre. Ici, on doit changer la méthode de travail, et en principe, appliquer la transformation de contact de telle manière que H'_1 s'évanouisse au quatrième ordre.

L'hamiltonien lui-même, doit alors, en principe, être développé jusqu'au quatrième ordre. Lorsqu'on le fait, et que la transformation est terminée, nous avons, pour l'hamiltonien, développé jusqu'au quatrième ordre d'approximation :

$$H = H'_0 + \lambda H'_1 + \lambda^2 H'_2 + \lambda^3 H'_3 + \lambda^4 H'_4 \tag{1}$$

ou, comme précédemment :

$$\left.\begin{aligned} H_0 &= H'_0,\\ H'_1 &= H_1 + i(SH_0 - H_0S),\\ H'_2 &= H_2 + \frac{i}{2}[S(H'_1+H_1) - (H'_1+H_1)S], \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

mais, nous avons maintenant en plus :

$$\left.\begin{aligned} H'_3 &= H_3 + i(SH_2 - H_2S)\\ &\quad - \frac{1}{3}(S^2H_1 - 2SH_1S + H_1S^2),\\ H'_4 &= H_4 + i(SH_3 - H_3S)\\ &\quad - \frac{1}{4}\{S[S(H'_2+H_2) - (H'_2+H_2)S]\\ &\qquad - [S(H'_2+H_2) - (H'_2+H_2)S]S\}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Alors que, en principe, la quantité S doit être différente du S qui a été utilisé dans des travaux antérieurs, en pratique, la même fonction peut s'employer ici, puisque la différence peut ne pas contribuer à cette approximation, dans les termes que nous nous proposons de considérer ici.

Les composantes de la matrice énergétique, que nous désirons évaluer à partir de (2) et (3), sont les suivantes : $(V_t, l_t, K \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2)$. Le type ordinaire de dédoublement l s'obtiendra à partir des éléments $(V_t, l_t, K \mid H'_2 \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2)$. Les éléments qui nous intéressent d'abord ici, et qui peuvent se considérer comme des améliorations au dédoublement ordinaire du type l, seront les éléments $(V_t, l_t, K \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2)$ qui sont du quatrième degré en $\left(\frac{P_\alpha}{I_{\alpha\alpha}}\right)$ puisque l'effet, que nous sommes en

(1) Subventionné par the Office of Scientific Research, Air Research and Development Center, Baltimore, Maryland.

(2) Ces mesures ont été vérifiées, en général par J. F. Westercamp, et publiées dans une Note récente dans le *Physical Review* (J. F. WESTERCAMP, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 716).

train d'étudier, doit apparaître comme se rapportant à la distosion centrifuge. Par les méthodes habituelles de la théorie des perturbations, on peut s'adresser à (2) et (3) pour obtenir la contribution du quatrième ordre aux éléments $(V_l, l_l, K \mid V_l, l_l \pm 2, K \pm 2)$. Ils s'écrivent :

$$\begin{aligned}(V_t, l_t, K \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2) &= (V_t, l_t, K \mid H'_4 \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2) \\ &+ \sum_{V_t}\sum_{l'_t}\sum_{K'} \frac{\left\{ \begin{array}{l}(V_t, l_t, K \mid H'_2 \mid V'_t, l'_t, K') \\ \times (V'_t, l'_t, K' \mid H'_2 \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2)\end{array} \right\}}{(E_0)_{V_t l_t} - (E)_{V'_t l'_t}}. \qquad (4)\end{aligned}$$

De tels éléments $(V_l, l_l, K \mid V'_l, l_l \pm 2, K \pm 2)$ que l'on conçoit bien pouvoir s'introduire, arrivent à contribuer à l'énergie seulement avec des approximations encore plus élevées et n'ont pas à être pris en considération. La relation (4) ne contiendra pas de termes supplémentaires, parce que H_1', étant nul au quatrième ordre, ne peut pas lui-même contribuer à H'_2 ou H'_3 ou se combiner avec eux, pour fournir une contribution à l'énergie dans le quatrième ordre. D'ailleurs, H'_4, lui-même, ne possède pas de termes du quatrième ordre en P_x, et ne peut pas, par suite, fournir une contribution aux uns et aux autres. Nous allons écrire les parties des hamiltoniens du quatrième ordre, H'_2 et H'_4, qui sont intéressants pour nous. Ils sont assez simples dans le cas de molécules linéaires et peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}H'_2 = &-\sum_t \frac{B_e}{2\omega_t}\left\{\left[1 - 2\sum_s (\zeta_{st}^{(x)})^2 \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega_s^2}\right] - 2\sum_s (\zeta_{st}^{(x)})^2 \left(\frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega_s^2}\right)\left[\left(\frac{p_{r_t}}{\hbar}\right)^2 - \frac{i}{r_t}\frac{p_{r_t}}{\hbar} + \frac{1}{r_t^2}\left(\frac{p_{x_t}}{\hbar}\right)^2\right]\right\}\frac{P_x^2 + P_y^2}{I_{xx}^e} \\ &+ \sum_{\pm}\sum_t \frac{B_e}{4\omega_t}\left\{(e^{\pm i x_t} r_t)^2 - 2\sum_s (\zeta_t^{(x)})^2 \left(\frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega_s^2}\right)\left[(e^{\pm i x_t} r_t)^2 + \left(e^{\pm i x_t}\frac{p_{r_t}}{\hbar} \pm \frac{i}{r_t}\frac{p_{r_t}}{\hbar}\right)^2\right]\frac{(P_x \mp i P_y)^2}{I_{xx}^e}\right\}; \qquad (5\,a)\end{aligned}$$

$$(SH'_3 - H'_3 S) = -8hc\sum_{\pm}\sum_s\sum_t (\zeta_{st}^{(x)})^2 B_e \left(\frac{B_e}{\omega_s}\right)^2 \frac{B_e}{\omega_t}\left\{(e^{\pm i x_t} r_t)^2 \frac{(P_x \mp i P_y)^2}{\hbar^2}\right\} J(J+1). \qquad (5\,b)$$

$$\begin{aligned}&\{S[S(H'_2 + H_2) - (H'_2 + H_2)S] - [(H'_2 + H_2) - (H'_2 + H_2)S]S\} \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{\pm}\sum_s\sum_t B_e(\zeta_{st}^{(x)})\left\{\frac{B_e}{\omega_t}\left[\frac{\omega_s^2 + \omega_t^2}{(\omega_s^2 + \omega_t^2)^3}\right](e^{\pm i x_t} r_t)^2 - 4\frac{B_e}{\omega_s}\left[\frac{\omega_s\omega_t}{(\omega_s^2 - \omega_t^2)^2}\right]\right. \\ &\qquad \left.\times\left[1 - (\zeta_{st}^{(x)})^2 \frac{5\omega_s^2 - \omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2}\left[e^{\pm i x_t}\left(p_{r_t} + \frac{i}{r_t}\frac{p_{x_t}}{\hbar}\right)\right]^2\left[\frac{P_x + i P_y}{I_{xx}^{(e)}}\right]^2\right\} J(J+1). \qquad (5\,c)\end{aligned}$$

Les contributions du quatrième ordre aux éléments $(V_t, l_t K \mid V_t, l \pm 2, K \pm 2)$ de la matrice de l'énergie se déduisent de l'équation (5) avec l'aide des relations (III.12) dans la référence [5]. Nous obtenons pour celles-ci :

$$\begin{aligned}(V_t, l_t K \mid \varkappa_4 \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2) &= \varepsilon[(V_t \mp l_t)(V_t \pm l_t + 2)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times [(J \mp K)(J \mp K - 1)(J + K + 2)]^{\frac{1}{2}} hc, \qquad (6)\end{aligned}$$

dans lesquels $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$ et où ε_1, ε_2 et ε_3 sont comme suit :

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_1 &= -4B_e\left(\frac{B_e}{2\omega_t}\right)^3\left\{1 + 4\sum_s (\zeta_{st}^{(x)})^2 \frac{\omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2}\right\}, \\ \varepsilon_2 &= -32 B_e\left(\frac{B_e}{2\omega_t}\right)\sum_s\left(\frac{B_e}{2\omega_s}\right)^2 (\zeta_{st}^{(x)})^2, \\ \varepsilon_3 &= -8\sum_s B_e\left(\frac{B_e}{2\omega_t}\right)\left[\frac{B_e}{2(\omega_s + \omega_t)}\right]\left[\frac{B_e}{2(\omega_s - \omega_t)}\right] \\ &\times\left\{(\xi_{st}^{(x)})^2[1 - 4(\xi_{st}^{(x)})^2]\left(\frac{\omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2}\right) - \frac{1}{4}(\xi_{st}^{(x)})^4\right. \\ &\left.\times\frac{\omega_s^2(\omega_s^2 + 3\omega_t^2) + \omega_t^2(\omega_t^2 + 3\omega_s^2)}{(\omega_s^2 - \omega_t^2)^2}\right\} J^2(J+1)^2.\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Combinant les contributions du deuxième et du quatrième ordre avec les éléments $(V_t, l_t, K \mid V_t, l_t \pm 2, K \pm 2)$ de la matrice de l'énergie, pour une molécule linéaire, dans le cas particulier où $l_t = \mp 1$ nous obtenons

$$\begin{aligned}(V_t, l_t = \pm 1 \mid V_t, l_t = \mp 1)\,(^1) &= \left\{B_e\left(\frac{B_e}{\omega_t}\right)\left[1 + 4\sum_s (\zeta_{st}^{(x)})^2 \frac{\omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2}\right]\right. \\ &\times (V_t + 1)\left[1 - 4\left(\frac{B_e}{2\omega_t}\right)^2 J(J+1)\right] \\ &\left.\times J(J+1) + (\varepsilon_2 + \varepsilon_3)(V_t + 1) J^2(J+1)^2\right\}. \qquad (8)\end{aligned}$$

3. **Application à HCN et DCN.** — En diagonalisant la matrice de l'énergie, qui a des éléments en dehors de la digonale (8), nous arrivons à écrire la séparation théorique de fréquence entre les deux composantes des états de rotation-vibration d'une molécule linéaire dans un niveau de vibration perpendiculaire comme $\Delta\nu = qJ(J+1)$ en raison du paragraphe 2, où nous écrivons pour q

$$q = q_0[1 + \delta J(J+1)](V_t + 1)$$

(1) $K = 1$ dans des molécules linéaires, et les seuls ordres que nous avons considérés ici sont ceux dans lesquels $l = \pm 1$. Dans ce cas,

$$[(J + K)(J + K - 1)(J + K + 1)(J + K - 2)]^{\frac{1}{2}}$$

se réduit à $J(J+1)$.

dans lequel

$$q_0 = B_e\left(\frac{B_e}{\omega_t}\right)\left[1 + 4\sum_s (\zeta_{st}^{(x)})^2 \frac{\omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2}\right],$$

où ω_t sont ω_s respectivement les fréquences parallèle et perpendiculaire, et $\zeta_{st}^{(x)}$ les facteurs de couplage de Coriolis.

Les facteurs de couplage de Coriolis $\zeta_{st}^{(x)}$, ont été donnés par A. H. Nielsen [7] pour une molécule linéaire XYZ et pour celle-ci, il donne

$$\zeta_{21}^{(x)} = -\left(\frac{M_1 M_3}{\sigma I^{(e)}}\right)^{\frac{1}{2}} (Z_1^0 - Z_0^0)\cos\nu - \left(\frac{M_2 \Sigma}{\sigma I^{(e)}}\right)^{\frac{1}{2}} Z_2^0 \sin\nu$$

et

$$\zeta_{23}^{(x)} = \left(\frac{M_1 M_3}{\sigma I^{(e)}}\right)^{\frac{1}{2}} (Z_1^0 - Z_3^0)\sin\nu - \left(\frac{M_2 \Sigma}{\sigma I^{(e)}}\right)^{\frac{1}{2}} Z_2^0 \cos\nu, \quad (9)$$

où M_2 est l'atome central,

$$\sigma = M_1 + M_3, \qquad \Sigma = \sigma + M_2 Z_1^a,$$

sont les valeurs d'équilibre des coordonnées et où

$$\left.\begin{matrix}\sin\nu \\ \cos\nu\end{matrix}\right\} = \pm 2^{-\frac{1}{2}}\left\{1 \pm \left[\frac{(k_1 - k_3)^2}{4k_4^2 - (k_1 - k_3)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

Les constantes k_i se définissent comme il suit :

$$k_1 = \frac{\left\{K_1\left(\frac{M_3}{\sigma}\right) + K_2\left(\frac{M_1}{\sigma}\right)^2\right\}}{\mu_1},$$

$$k_3 = \frac{K_1 + K_2}{\mu_3}, \qquad k_4 = \frac{\left\{-K_1\left(\frac{M_3}{\sigma}\right) + K_2\left(\frac{M_1}{\sigma}\right)\right\}}{(\mu_1\mu_3)^{\frac{1}{2}}}$$

avec

$$\mu_1 = \frac{M_1 M_3}{M_1 + M_3} \qquad \text{et} \qquad \mu_3 = \frac{M_2 \sigma}{\Sigma}.$$

Les K_i, dans les relations précédentes pour k_i sont les constantes de force de valence de

$$V = \frac{1}{2}\{K_1\,\delta Q_1^2 + K_2\,\delta Q_2^2\}$$

dans lequel

$$\delta Q_1 = Z_2 - Z_1 \qquad \text{et} \qquad \delta Q_2 = Z_3 - Z_2.$$

Les constantes de force, K_1 et K_2, utilisées dans ces calculs sont celles que donnent les tableaux d'Herzberg [8] et elles valent $K_1 = 5{,}8.10^5$ dynes/cm et $K_2 = 17{,}9.10^5$ dynes/cm. La quantité q_0, calculée d'après ces valeurs, est 113,6 m/s comparativement à la valeur expérimentale 112. Avec l'aide des relations (7), il est maintenant possible de calculer aussi la constante $q_0\delta$. On trouve, numériquement que, pour HCN et DCN, ε_2 est faible comparativement à ε_1 et ε_3 est faible comparativement à ε_2. Il semblerait que ce résultat pourrait être assez général, par suite de ce que ceux-ci contiennent des facteurs renfermant $\left(\frac{\omega_s}{\omega_t}\right)^2$ et, dans des molécule linéaires, les fréquences de valence sont toujours plus élevées, à un facteur 2 ou 3 près, que les fréquences de déformation ω_t. Une bonne approximation raisonnable pour q pourrait alors être obtenue en omettant, dans la relation (8), ε_2 et ε_3.

En comprenant dans nos présents calculs, les termes ε_2 et ε_3, nous obtenons du reste, pour $\frac{\Delta q}{\Delta J}$ où $V = 1$ et $J = 10$, la valeur numérique

$$\left(\frac{\Delta J}{\Delta q}\right)_{J=10} = -0{,}065 \text{ mc/s}$$

pour HCN, comparativement à la valeur $-0{,}055$, donnée par Weatherly et Williams. Appliquant la même formule au cas de DCN, nous obtenons, en comprenant encore ε_2 et ε_3 dans nos calculs,

$$\left(\frac{\Delta J}{\Delta q}\right)_{J=10} = -0{,}053 \text{ mc/s}$$

comparativement à la valeur $-0{,}050$, donnée par Weatherly et Williams.

Nous considérons ces valeurs en accord satisfaisant si l'on tient compte des approximations faites, l'exactitude avec laquelle $\zeta_{st}^{(x)}$ peut se calculer et l'exactitude avec laquelle $\frac{\Delta q}{\Delta J}$ est connu expérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Shulman R. G. et Townes C. H. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 421.
[2] Nielsen H. H. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 296.
[3] Weatherly T. L. et Williams D. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 517.
[4] Nielsen H. H. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 794.
[5] Nielsen H. H. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 99.
[6] Shaffer W. H., Nielsen H. H. et Thomas L. H. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 188.
[7] Nielsen A. H. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 160.
[8] Herzberg G. — Infrared and Raman Spectra (D. Van Nostrand Company, Inc., New-York, 1945), p. 174.

LE SPECTRE INFRAROUGE ET LES CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX (1)

Par A. H. NIELSEN, R. D. SHELTON et W. H. FLETCHER.
Université du Tennessee, Knoxville, Tennessee (États-Unis).

La molécule d'anhydride sulfureux, de type angulaire XY_2, appartient au groupe de symétrie C_{2v}. Il se trouve que ses dimensions en font approximativement une toupie symétrique à angle obtus, dont le plus petit axe d'inertie est perpendiculaire à l'axe C_{2v}. ν_1 et ν_2 sont ainsi des bandes de type B, donc, dans ce cas, des bandes perpendiculaires, et ν_3 une bande de type A, donc parallèle. Différents auteurs ont étudié, à la fois son spectre de vibration infrarouge [1], [2], [3], et son spectre de microondes [4], [5], [6].

Les recherches de microondes ont déterminé

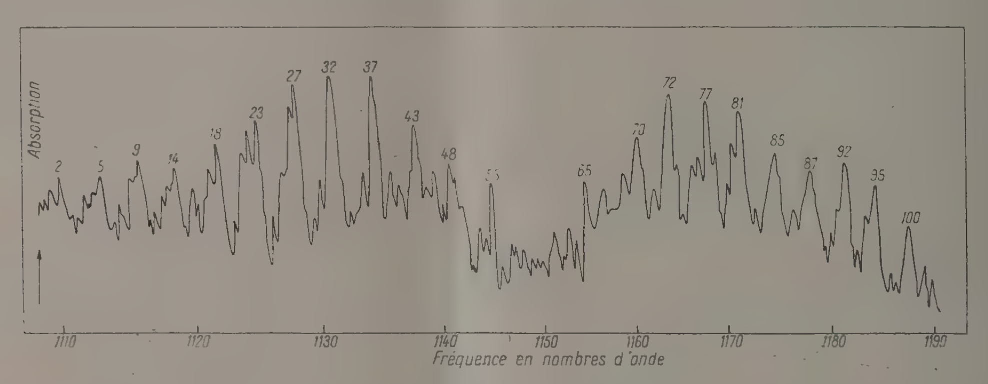


Fig. 1. — La bande de vibration-rotation ν_1.

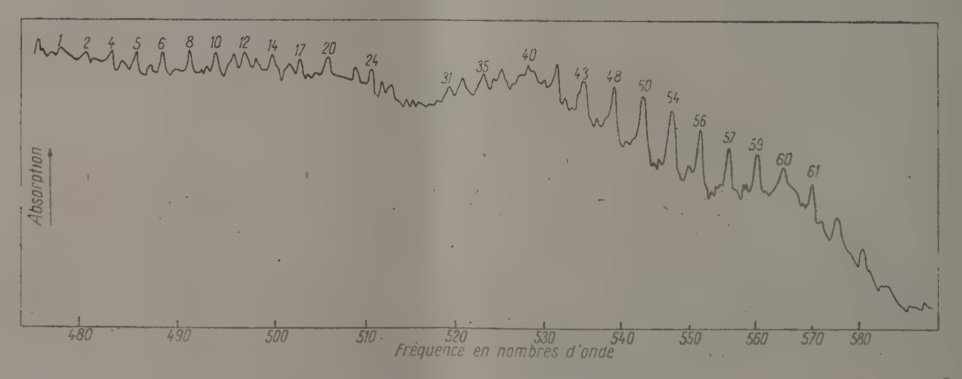


Fig. 2. — La bande de vibration-rotation ν_2.

l'angle O—S—O et la distance O—S comme étant respectivement de 119,53° et 1,432 Å. Le travail infrarouge a mis en évidence six bandes d'absorption, en particulier ν_1, ν_2, ν_3, $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1$ et $\nu_1 + \nu_3$. Parmi ces bandes, $\nu_1 + \nu_2$ ont été très bien résolues [3], en permettant la détermination des constantes rotationnelles, à la fois pour les états vibrationnels supérieurs et inférieurs.

On avait conclut qu'un nouvel examen du spectre infrarouge de l'anhydride sulfureux, dans le but de résoudre ν_3, et d'observer le plus grand nombre possible de bandes harmoniques et de combinaison,

(1) Subventionné par le U. S. office of ordnance Research. Adresse actuelle : Nuclear Engineering Division, Convair Aircraft Co., Fort Worth, Texas.

pour permettre le calcul des fréquences d'ordre zéro ω_1, ω_2 et ω_3 et les termes anharmoniques χ_{ij}, serait opportun. Les fréquences d'ordre zéro permettraient une nouvelle évaluation des constantes de force. On a donc observé le spectre, avec une grande dispersion, entre 450 et 5 500 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre à prisme réseau [7] utilisant des réseaux à 1200, 1800, 3 600, 7 200 et 15 000 traits par pouce. Les détecteurs employés étaient un détecteur pneumatique de Golay, au delà de 3 μ et, en deçà, une cellule au sulfure de plomb. Les spectres furent enregistrés sur un speedomax Leeds et Northrup du type G. On a employé une cuve d'absorption à réflexions multiples de 60 cm. La

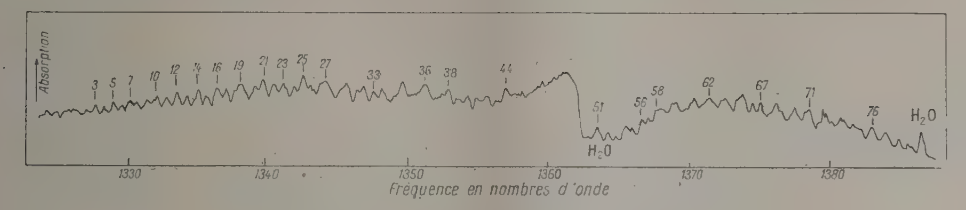


Fig. 3. — La bande de vibration-rotation ν_3.

longueur de trajet maximum utilisable était de 20 m, à la pression atmosphérique normale. Le gaz, fourni par la Matheson Company, étant pur à 99,988 pour 100, on n'a prévu, ni trouvé, de bandes attribuables à des impuretés, même avec le plus long trajet utilisé.

Les figures 1 et 2 montrent les nouveaux enregistrements des bandes de type B : ν_1 et ν_2. On peut voir que les branches Q de ces bandes, du type doublet, sont bien résolues. Il existe des satellites, qui sont probablement dus d'une part, aux transitions $\Delta J = \pm 1$ (transitions entourant chaque branche Q pour former un fond continu), et, d'autre part, à l'asymétrie de la molécule. Ces bandes, ainsi que $2\nu_1$ et $2\nu_2$, ont été soumises aux analyses rotationnelles, qui ont permis d'obtenir les centres des bandes, $A' - B'$, $A'' - B''$, et $[A' - B' - (A'' - B'')]$.

La figure 3 montre le spectre de ν_3 résolu. Les raies de rotation, séparées par environ 0,6 cm^{-1}, sont bien résolus, mais quelque peu irrégulièrement espacées. L'effet de la légère asymétrie se remarque sur la figure 4 où l'on a porté les intensités relatives d'un certain nombre de raies en fonction de la fréquence en cm^{-1}. Dans la partie supérieure de la figure, on voit nettement des parties de l'enveloppe observée et l'enveloppe calculée, dans laquelle l'apairement des raies est évident. Comme il n'était pas possible d'appliquer d'une manière satisfaisante, les relations de combinaison habituelles, on a fait coïncider, au moyen d'un calcul de moindres carrés, les raies observées des branches P et Q avec les fréquences données par les équations. Ce traitement a donné les valeurs du centre de la bande et des constantes rotationnelles B', B'' et $B' - B''$.

La recherche des bandes harmoniques et de combinaison nous a conduit à un total de 17 bandes, y compris celles qui ont déjà été observées par les précédents chercheurs. Les bandes observées sont classées dans le tableau I, conjointement avec leur

TABLEAU I.

Résumé des données expérimentales pour les bandes observées.

Attribution des bandes.	ν_0 obs. (cm^{-1}).	ν_0 calc, (cm^{-1}).	$\Delta\nu$.	Observations antérieures.	Fente (cm^{-1}).	Longueur du trajet (atmomètre).	Réseaux.	Intensité relative.
ν_2	517,69	517,69	0	517,84 [3], 524 [2]	0,3	0,0052	1 800	445
$\nu_3 - \nu_2$	844,93	844,07	0,86	–	1,0	20,0	1 800	0,55
ν_1	1 151,38	1 151,74	−0,36	1 151,38 [3], 1 152 [2]	0,33	0,012	3 600	565
ν_3	1 361,76	1 361,76	0	1 361,50 [3], 1 361 [2]	0,34	0,0008	3 600	1 000
$3\nu_2$	1 535,06	1 535,06	0	–	1,02	20,0	3 600	0,1
$\nu_1 + \nu_2$	1 665,07	1 667,39	−2,32	–	1,02	20,0	7 200	0,1
$\nu_2 + \nu_3$	1 875,55	1 875,55	0	1 871 [2]	0,30	1,6	7 200	6,0
$2\nu_1$	2 295,88	2 295,51	0,37	2 305 [2]	0,46	2,0	7 200	5,5
$\nu_1 + \nu_3$	2 499,55	2 499,79	−0,24	2 499 [2]	0,48	4,8	7 200	20,0
$2\nu_3$	2 715,46	2 713,18	2,28	–	0,84	4,8	7 200	0,2
$2\nu_1 + \nu_2$	2 808,32	2 808,10	0,22	–	0,84	20,0	7 200	0,8
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3 011,25	3 011,53	−0,28	–	1,48	20,0	7 200	0,02
$3\nu_1$	3 431,19	3 431,31	−0,12	–	2,00	20,0	7 200	0,01
$2\nu_1 + \nu$	3 629,61	3 629,85	−0,24	–	2,00	20,0	15 000	0,8
$3\nu_3$	4 054,26	4 054,26	0	–	1,00	6,0	15 000	0,03
$3\nu_1 + \nu_3$	4 751,23	4 751,94	−0,71	–	1,10	20,0	15 000	0,006
$\nu_1 + 3\nu_3$	5 165,64	5 164,87	0,77	–	1,10	20,0	15 000	0,020

attribution, la largeur de la fente, le réseau utilisé, la quantité de gaz exprimée en atmomètres, et leur intensité en prenant pour 1000 pour ν_3. Sur le tableau II, on voit les fréquences d'onde zéro, ω_i, et les constantes anharmoniques x_{ij}. Celles-ci ont été calculées à partir des relations obtenues pour

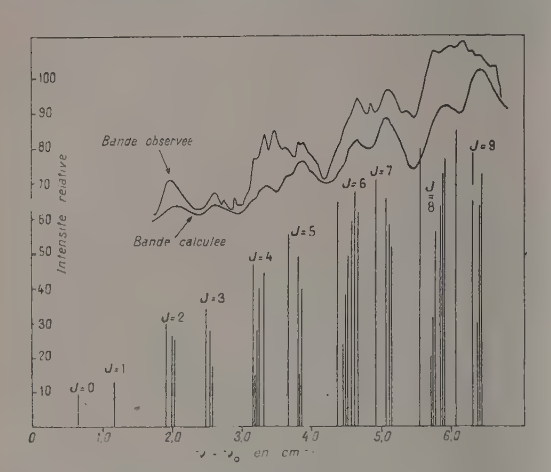


Fig. 4. — Tracé des dix premières sous-branches J dans la branche R d'une bande de type A.

les centres des bandes, en prenant les différences appropriées entre les termes de vibration exprimés par

$$\sum_{i=1}^{3} \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^{3} x_{ii} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_{i<j=1}^{3} x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right).$$

Plusieurs, parmi les bandes observées, n'ont pas été utilisées pour le calcul des constantes, elles ont ainsi servi à contrôler, d'une façon satisfaisante, l'exactitude des constantes, des fréquences, calculées à partir de ces constantes, sont relatées dans la colonne 3 du tableau I. Les différences, entre les fréquences calculées et observées, sont inscrites dans la colonne 4.

TABLEAU II.

(a) *Fréquences d'ordre zéro et* (b) *Constantes anharmoniques pour* $^{32}S^{16}O_2$.

Fréquences (en cm^{-1})

(a) $\omega_1 = 1\,167{,}60$, $\omega_2 = 526{,}27$, $\omega_3 = 1\,380{,}91$.

(b)

$x_{ij} =$	1	2	3
1	—3,99	—2,05	—13,71
2		—3,00	0,390
3			— 5,17

$x_{ij} = x_{ji}$

On peut utiliser, avec l'angle O—S—O et la distance O—S obtenus par les recherches avec les microondes, les fréquences d'ordre zéro, ω_1, ω_2, ω_3 pour réévaluer les quatre constantes de force dans la fonction potentielle quadratique la plus générale [8]

$$2V = f_1(\Delta l_1^2 + \Delta l_2^2) + f_\theta l_1 l_2 \Delta\theta^2 + 2 f_{12} \Delta l_1 \Delta l_2 + 2 g_c l_1 (\Delta l_1 + \Delta l_2) \Delta\theta,$$

où l_1 et l_2 sont les distances des liaisons O—S et θ l'angle O—S—O. Ces constantes ont été précédemment calculées par Duchesne [8] et Glockler et Tung [9] qui se servaient déjà des fréquences du centre de la bande plutôt que des fréquences d'ordre zéro. Comme on n'a pas découvert de bandes isotopiques, il n'est pas possible de calculer uniquement les constantes de force, mais il est possible de fixer des limites assez serrées de leurs valeurs, en suivant des méthodes indiquées par un certain nombre d'auteurs [9], [10], [11], [12]. Les meilleures valeurs actuelles de ces constantes semblent être $f_1 = 10{,}75.10^5$ dynes/cm, $f_{12} = 0{,}461.10^5$ dynes/cm, $f_\theta = 1{,}10.10^5$ dynes/cm et $g_c = 1{,}41.10^5$ dynes/cm.

TABLEAU III.

Résumé des constantes rotationnelles (*).

Constantes (en cm^{-1}).

Bande.	B″.	ΔB.	A″—B″.	Δ(A—B).	D''_K.	ΔD_K.
ν_1	–	–	1,713	—0,013	0,000090	—0,00008
ν_2	–	–	1,707	0,039	0,000060	—0,000012
ν_3	0,3232	—0,0038	–	–	–	–
$2\nu_1$	–	–	1,704	—0,0367	–	–
$2\nu_3$	–	–	1,712	—0,0627	–	–
$\nu_1 + \nu_3$	0,3247	—0,0014	–	–	–	–
$\nu_2 + \nu_3$	0,3264	—0,0029	–	–	–	–
Moyenne	0,3244		1,7091			
Microonde	0,3188		1,7085			

(*) Barker [3] a donné A″—B″=1,70, A′—B′=1,74 pour ν_2 et A′—B′=1,698 pour ν_1.

Avec l'aide de ces constantes et des masses réduites convenables, les fréquences d'ordre zéro, pour la molécule $^{34}S^{16}O_2$, peuvent être calculées comme $\omega'_1 = 1165{,}2\ cm^{-1}$, $\omega'_2 = 519{,}3\ cm^{-1}$ et $\omega'_3 = 1363{,}4\ cm^{-1}$. Les variations isotopiques de ω_1 et ω_2 sont si petites qu'elles sont probablement rendues complètement invisibles par $^{32}S^{16}O_2$, qui constitue 96 pour 100 des molécules normalement présentes. On aurait pu supposer que la branche Q de ω_3 se manifesterait comme correspondant à $\Delta\nu = 17{,}5\ cm^{-1}$, mais on n'a observé aucune preuve semblable.

Les constantes rotationnelles déterminées, d'après les analyses des bandes ν_1, ν_2, ν_3, $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$, sont résumées dans le tableau III. La comparaison avec les valeurs fournies par les microondes donne un accord satisfaisant.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Bailey C. R., Cassie A. B. D. et Angus W. R. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **30**, 142.
[2] Bailey C. R. et Cassie A. B. D. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **40**, 605.
[3] Barker E. F. — *Rev. Mod. Physics*, 1942, **14**, 198.
[4] Dailey B. P., Golden S. et Wilson E. B. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 871.
[5] Crable G. F. et Smith W. V. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 502.
[6] Sirvetz M. H. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 938.
[7] Nielsen A. H. — *J. Tenn. Acad. Sc.*, 1947, **22**, 241.
[8] Duchesne J. — *Mém. Soc. Roy. Sc. Liége*, 1943, **11**, 429.
[9] Glockler G. et Tung J. Y. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 388.
[10] Duchesne J. — *Physica*, 1942, **9**, 249.
[11] Torkington P. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 357.
[12] Duchesne J. et Burnelle L. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1191.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 607.

LES NIVEAUX D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUE DANS L'ÉTHYLÈNE

Par H. SPONER (*) et P. O. LÖWDIN,

Department of Physics, Duke University Durham, North Carolina (U. S. A.)
et Institut de Mécanique et Physique mathématique, Université d'Uppsala (Suède).

Introduction. — La molécule d'éthylène, $H_2C=CH_2$ est la plus simple molécule organique possédant une double liaison. Dans son état fondamental, les six noyaux sont dans le même plan, et les éléments géométriques sont les suivants :

$$r_{CC} = 1{,}353\ Å, \qquad r_{CH} = 1{,}071\ Å$$

et

$$\widehat{HCH} = 119^{\circ}55' \pm 30'.$$

De plus, un groupe CH_2 peut pivoter d'un angle χ par rapport à l'autre autour de l'axe CC.

Le problème des deux électrons π de l'éthylène a été traité théoriquement par Penny [1], Mulliken [2], Parr et Crawford [3], Murai [4] et Craig [5]. Une première tentative pour tenir compte aussi des électrons σ a été faite par Altmann [6]. Si l'interprétation par Mulliken du maximum d'absorption observé à 1630 Å est correcte, tous ces travaux théoriques ont donné une valeur beaucoup trop grande pour l'énergie de transition correspondante. Ce n'est pas surprenant, car les approximations introduites pour pouvoir mener à bien les calculs sont toutes très grossières. Il est facile d'indiquer les développements qui seraient les plus désirables mais malheureusement ils conduisent tous à des calculs formidables.

(*) Guggenheim Fellow, 1952-1953.

Le but du présent mémoire est d'indiquer quelques compléments de l'approximation à deux électrons. Bien que modestes, ils conduisent déjà à d'assez gros calculs numériques. Utilisant la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation des combinaisons linéaires des orbitales atomiques suivant les mêmes règles que Parr et Crawford, nous avons introduit les innovations suivantes :

1° Les électrons 1 *s* des quatre hydrogènes et des deux carbones ne sont plus inclus dans leurs noyaux respectifs, mais on tient compte de leur extension pour le calcul de l'effet d'écran.

2° Pour les orbitales atomiques, les fonctions de champ self-consistent (avec échange) de l'atome de carbone libre sont utilisées à la place des exponentielles de Slater.

Les fonctions SCF du carbone libre donnent une bien meilleure description de la structure électronique de cet atome que les exponentielles de Slater, mais leur emploi oblige à calculer pour elles des intégrales moléculaires spéciales, à partir des tables numériques.

Méthode. — L'opérateur hamiltonien du système est

$$H_{op} = W + \sum_i H_i + \sum_{ik}' G_{ik}. \qquad (1)$$

où W représente la répulsion de Coulomb entre les noyaux, la répulsion de Coulomb entre les couches électroniques contenant les électrons σ et 1 s, et l'attraction de Coulomb entre ces couches et les noyaux. Les indices i et k se rapportent aux électrons π « mobiles », et vont de 1 à 2. H_i est l'énergie cinétique de l'électron π d'indice i, augmentée de son énergie potentielle dans le champ des noyaux et des couches contenant les électrons σ et 1 *s*. Enfin, G_{ik} représente la répulsion de Coulomb entre les électrons π d'indices i et k :

$$G_{ik} = \frac{e^2}{2\, r_{ik}}.$$

Les énergies des états moléculaires du cas général à N électrons sont données exactement par les valeurs propres de l'équation de Schrödinger $H_{\text{op}}\Psi = E\Psi$, mais sont d'habitude calculées approximativement d'après les intégrales

$$E = \int \Psi^* H_{\text{op}} \Psi \, d\tau'_1 \ldots d\tau'_N, \tag{2}$$

où les accents indiquent l'introduction du spin.

Dans la méthode des produits antisymétrisés orbitales de spin moléculaires avec l'approximation des combinaisons linéaires des orbitales atomiques, on obtient une valeur approchée de la fonction d'onde totale au moyen d'un déterminant des orbitales de spin moléculaire $\psi_{j'}$, (x'_i) :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \psi_{j'}(x'_i) \} \tag{3}$$

ou d'une somme de tels déterminants. Suivant Hartree et Fock, l'énergie (2) pour un simple déterminant est

$$E = W + \sum_{j'}^{\text{occ}} \{ (j' \mid H \mid j') \} + \sum_{j'k'}^{\text{occ}} [\{ (j'k' \mid \mathcal{G} \mid j'k') \} - \{ (j'k' \mid \mathcal{G} \mid k'j') \}]. \tag{4}$$

Les orbitales moléculaires ψ_j sont formées par combinaison linéaire des orbitales atomiques Φ qui peuvent être hybridées. Ces orbitales atomiques ont des intégrales de recouvrement de la forme

$$\Delta_{\mu\nu} = \int \Phi^*_\mu \Phi_\nu \, d\tau = S_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu}, \tag{5}$$

mais elles peuvent alors se développer en série orthonormale par la relation matricielle :

$$\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\Phi\Delta}^{-\frac{1}{2}} = \boldsymbol{\Phi}(\mathbf{1} + \mathbf{S})^{-\frac{1}{2}}. \tag{6}$$

Le développement, à l'approximation des combinaisons linéaires des orbitales atomiques s'écrit alors

$$\psi_j = \sum_\mu \varphi_\mu C_{\mu j}. \tag{7}$$

Pour exprimer (4) avec les orbitales atomiques données, nous introduisons la matrice de charge et liaison $Q_{\mu\nu}$

$$Q_{\mu\nu} = Q^+_{\mu\nu} + Q^-_{\mu\nu} = \sum_j^{+\text{ spin}} C_{\mu j} C^*_{\nu j} + \sum_j^{-\text{ spin}} C_{\mu j} C^*_{\nu j} = \sum_j n_j C_{\mu j} C^*_{\nu j}, \tag{8}$$

où n_j est le nombre d'occupation des orbitales moléculaires j. Nous introduisons ensuite la matrice de liaison et de recouvrement R

$$\mathbf{R} = \boldsymbol{\Delta}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{Q} \boldsymbol{\Delta}^{-\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

Par analogie avec Q, on a $R = R^+ + R^-$, avec

$$\mathbf{R}^+ = \boldsymbol{\Delta}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{Q}^+ \boldsymbol{\Delta}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \mathbf{R}^- = \boldsymbol{\Delta}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{Q}^- \boldsymbol{\Delta}^{-\frac{1}{2}}.$$

L'énergie (4) peut alors s'exprimer sous la forme :

$$E = W + \sum_{\alpha\beta} R_{\beta\alpha} (\alpha \mid H \mid \beta) + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} R_{\beta\alpha} R_{\delta\gamma} (\alpha\gamma \mid \mathcal{G} \mid \beta\delta) - \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} [R^+_{\beta\alpha} R^+_{\delta\gamma} + R^-_{\beta\alpha} R^-_{\delta\gamma}] (\alpha\gamma \mid \mathcal{G} \mid \delta\beta). \tag{10}$$

Application à l'éthylène et résultats. — Il n'est pas avantageux d'appliquer la théorie générale, qui vient d'être brièvement esquissée, à la résolution du problème des deux électrons dans l'éthylène, et le calcul direct des intégrales (Parr et Crawford) [1] est plus rapide. Nous avons néanmoins calculé les matrices Q et R pour les raisons suivantes : leurs valeurs sont utiles pour traiter des problèmes moléculaires analogues, mais plus compliqués, et elles servent pour étendre la théorie au cas de 12 électrons pour l'éthylène. En outre, les matrices Q et R ont une signification physique. Leurs valeurs ont été rassemblées dans le tableau I, pour l'état fondamental et les trois premiers états excités. Avec l'éthylène appartenant au groupe spatial V_h, nous avons l'état fondamental entièrement symétrique ${}^1A_g$ (énergie E_I) et un état excité ${}^1A_g$ (E_{IV}) avec les deux électrons π dans la première orbitale antiliante, et nous avons un état ${}^3B_{3u}$ (E_{III}) et un état ${}^1B_{3u}$ (E_{II}), avec seulement un électron excité. Dans la matrice Q de E_I, par exemple, les nombres de la diagonale gauche—droite donnent les charges des électrons π des carbones A et B, et les chiffres de l'autre diagonale donnent les forces de liaison des électrons π pour la liaison entre A et B.

Les orbitales donnés Φ_A et Φ_B sont simplement les orbitales $2pz$ des deux atomes libres de carbone, dont les axes des z font un angle χ l'un avec l'autre, et dont la partie radiale est indiquée dans les tables numériques SCF données par Jucys [8]. On peut les exprimer sous la forme

$$\Phi_A = \pi = a_A \quad \text{de } [3]$$

$$\Phi_B = \bar{\pi}_\chi = \bar{\pi} \cos\chi + \bar{\pi}' \sin\chi = a_B \cos\chi + a_{2p} \sin\chi \quad \text{de } [3]$$

(1) Nos fonctions φ_μ n'ont pas d'équivalent dans la méthode de Parr-Crawford.

TABLEAU I.

Matrices Q et R.

$$E = W + \sum_{\alpha\beta} R_{\beta\alpha}(\alpha|H|\beta) + \sum_{\delta\beta}\sum_{\gamma\delta} R_{\beta\alpha}R_{\delta\gamma}(\alpha\gamma|\mathcal{G}|\beta\delta) - \sum_{\alpha\beta}\sum_{\gamma\delta}\left[R^{+}_{\beta\alpha}R^{+}_{\delta\gamma} + R^{-}_{\beta\alpha}R^{-}_{\delta\gamma}\right](\alpha\gamma|\mathcal{G}|\delta\beta).$$

État Matrice......	Q.	Q^{+}.	Q^{-}.	R.	R^{+}.	R^{-}.
E_{I}	$\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\\\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\\\frac{1}{2} & \frac{1}{1}\end{bmatrix}$	$\frac{1}{1+S}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1+S)}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1+S)}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & 1\end{bmatrix}$
E_{II}	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\\\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\frac{1}{1-S^2}\begin{bmatrix}1 & -S\\-S & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1+S)}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1-S)}\begin{bmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{bmatrix}$
E_{III}	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\\\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\frac{1}{1-S^2}\begin{bmatrix}1 & -S\\-S & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1+S)}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1-S)}\begin{bmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{bmatrix}$
E_{IV}	$\begin{bmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\frac{1}{1-S}\begin{bmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1-S)}\begin{bmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{2(1-S)}\begin{bmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{bmatrix}$

Pour l'intégrale de recouvrement, nous écrivons

$$S\Phi_{\text{A}}\Phi_{\text{B}} = S\chi = S_{\pi\bar{\pi}}\cos\chi.$$

Les M.O. de base prennent la forme simple

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S\Phi_{\text{A}}\Phi_{\text{B}})}}(\Phi_{\text{A}} + \Phi_{\text{B}}),\\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\text{A}} - \varphi_{\text{B}}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S\Phi_{\text{A}}\Phi_{\text{B}})}}(\Phi_{\text{A}} - \Phi_{\text{B}}),\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

et permettent de construire les quatre fonctions d'état

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{I}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1)\\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(1)\beta(2)\end{vmatrix}\\ &= (\psi_1(1)\alpha(1);\ \psi_1(1)\beta(1)), \quad (12)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[&(\psi_1(1)\alpha(1);\ \psi_2(1)\beta(1))\\ &-(\psi_1(1)\beta(1);\ \psi_2(1)\alpha(1))], \quad (13)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{III}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[&(\psi_1(1)\alpha(1);\ \psi_2(1)\beta(1))\\ &+(\psi_2(1)\beta(1);\ \psi_2(1)\alpha(1)], \quad (14)\end{aligned}$$

$$\Psi_{\text{IV}} = (\psi_2(1)\alpha(1);\ \psi_2(1)\beta(1)). \quad (15)$$

Les énergies dans les quatre états s'expriment par

$$\begin{aligned}E_{\text{I}} = 2\varepsilon_{2p} &+ \frac{2}{1+S_\chi}\{(\pi|H'_\pi|\pi) + (\pi|H'_\pi|\bar{\pi}_\chi)\}\\ &+ \frac{1}{2(1+S_\chi)^2}\{(\pi\pi|\pi\pi) + (\bar{\pi}_\chi\bar{\pi}_\chi|\pi\pi)\\ &\qquad + 2(\pi\bar{\pi}_\chi|\pi\bar{\pi}_\chi) + 4(\pi\bar{\pi}_\chi|\pi\pi)\};\ (^2); \quad (16)\end{aligned}$$

(²) Les deux premiers termes de (16) correspondent à $2\varepsilon_{+}$ de [3], mais comprennent ici la contribution des hydrogènes; le dernier terme est γ_{++} de [3]. Dans (17) et (18), le dernier terme contient le terme de répulsion γ_{+-} et le terme croisé δ_{+-} de [3].

$$\begin{aligned}E_{\text{II}} = 2\varepsilon_{2p} &+ \frac{1}{1+S_\chi}\{(\pi|H'_\pi|\pi) + (\pi|H'_\pi|\bar{\pi}_\chi)\}\\ &+ \frac{1}{1-S_\chi}\{(\pi|H'_\pi|\pi) - (\pi|H'_\pi|\bar{\pi}_\chi)\}\\ &+ \frac{2}{2(1-S_\chi^2)}\{(\pi\pi|\pi\pi) - (\pi\bar{\pi}_\chi|\pi\bar{\pi}_\chi)\}, \quad (17)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_{\text{III}} = 2\varepsilon_{2p} &+ \frac{1}{1+S_\chi}\{(\pi|H'_\pi|\pi) + (\pi|H'_\pi|\bar{\pi}_\chi)\}\\ &+ \frac{1}{1-S_\chi}\{(\pi|H'_\pi|\pi) - (\pi|H'_\pi|\bar{\pi}_\chi)\}\\ &+ \frac{2}{2(1-S_\chi^2)}\{(\bar{\pi}_\chi\bar{\pi}_\chi|\pi\pi) - (\pi\bar{\pi}_\chi|\pi\bar{\pi}_\chi)\}, \quad (18)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_{\text{IV}} = 2\varepsilon_{2p} &+ \frac{2}{1-S_\chi}\{(\pi|H'_\pi|\pi) - (\pi|H'_\pi|\bar{\pi}_\chi)\}\\ &+ \frac{1}{2(1-S_\chi)^2}\{(\pi\pi|\pi\pi) + (\bar{\pi}_\chi\bar{\pi}_\chi|\pi\pi)\\ &\qquad + 2(\pi\bar{\pi}_\chi|\pi\pi_\chi) - 4(\pi\bar{\pi}_\chi|\pi\pi)\}. \quad (19)\end{aligned}$$

Dans ces expressions, nous employons pour les intégrales de Coulomb la notation de Chicago.

A cause de leur symétrie complète dans les noyaux, les états I et IV peuvent présenter une interaction de configuration, et un calcul de variation conduit à abaisser E_{I} jusqu'à E_N et à élever E_{IV} jusqu'à E_Z. Les résultats figurent aux tableaux II et [III] et sur la figure 1. Le tableau III permet la comparaison directe entre nos résultats et ceux de Parr et Crawford. Notre intégrale de recouvrement $S_{\pi\bar{\pi}}$ égale 0,33 (grandeur sans dimension), tandis que Parr et Crawford lui donnent la valeur 0,28 d'après l'intégrale

TABLEAU II.

Niveaux d'énergie dans l'éthylène (eV).

	Plan			Perpendiculaire.			Plan Craig.		Plan — A.
	P-C.	M.	Auteurs de l'article.	P-C.	M.	Auteurs de l'article.			
$E_N(^1A_g)$	0	0	0	2,2	3,0	2,7	0	0	0
$E_{III}(^3B_{3u})$	3,1	4,6	4,4	2,1	3,0	2,7	–	–	–
$E_{II}(^1B_{3u})$	11,5	11,2	12,3	10,0	8,0	10,0	10,6	8,9	13,0
$E_Z(^1A_g)$	15,0	15,8	16,8	10,1	8,2	10,0	11,5	7,8	11,7
$(^1B_{2u})$	–	–	–	–	–	–	–	–	13,2
(^1A_g)	–	—	–	–	–	–	–	–	13,9
Ion	–	8.8	–	–	12,0	–	–	–	–

P-C, Parr-Crawford; M, Murai; A, Altmann.

de Slater avec $Z = 3,18$. La figure 1 donne les énergies dans les quatre états moléculaires en fonction de l'angle de torsion χ. Notons que la figure ne tient pas compte de la petite variation de W due au changement, par la torsion, de l'énergie de répulsion des couches électroniques σ. Une autre simplification de la figure sera indiquée plus loin.

TABLEAU III.

Valeurs des fractions individuelles d'énergie en unités atomiques ($1\,E_H = 27.206$ eV).

Angle.	Fractions d'énergie.	Parr-Crawford $Z = 3,18$.	SCF-AO.
0	$\varepsilon_+ - \varepsilon_{2p}$	$-0,4573$	$-0,5107$
	$\varepsilon_- - \varepsilon_{2p}$	$-0,2344$	$-0,2387$
	γ_{++}	$-0,4807$	$0,4620$
	γ_{+-}	$0,4940$	$0,4620$
	γ_{--}	$0,4783$	$0,4620$
	δ_{+-}	$0,1528$	$0,1453$
$\frac{\pi}{2}$	$\varepsilon_+ - \varepsilon_{2p}$	$-0,3671$	$-0,4091$
	$\varepsilon_- - \varepsilon_{2p}$	$-0,3671$	$-0,4091$
	γ_{++}	$0,4789$	$0,4587$
	γ_{+-}	$0,4789$	$0,4587$
	γ_{--}	$0,4741$	$0,4549$
	δ_{+-}	$0,1458$	$0,1348$

Discussion. — On aurait pu s'attendre à ce que le perfectionnement de la théorie, bien que minime, modifie notablement les valeurs obtenues antérieurement pour les niveaux d'énergie. Or, l'addition des nouvelles intégrales et l'augmentation ou la diminution des précédentes (avec les fonctions de Sdlater) quand on introduit les champs selfs-consistants des orbitales atomiques produisent une compensation mutuelle qui rend les nouveaux résultats très analogues aux précédents. Le tableau II permet une autre comparaison intéressante : la somme des énergies des deux états symétriques ^1A_g est à peu près égale à la somme de celles de deux états B_{3u}. Cette relation n'est pas une simple coïncidence, mais s'explique par les considérations suivantes : on a remarqué récemment [9] que le calcul des intégrales de répulsion peut être considérablement simplifié en utilisant une formule d'approximation pour les intégrales moléculaires plus compliquées. Pour les intégrales d'échange et les intégrales hybrides (combinées) associées aux électrons π du carbone, nous avons, par exemple, dans notre cas

$$(\pi\pi_\chi|\pi\pi_\chi) = \frac{1}{2} S_\chi^2 \{(\pi\pi|\pi\pi) + (\pi\pi|\bar{\pi}_\chi\pi_\chi)\},$$

$$(\pi\pi|\pi\bar{\pi}_\chi) = \frac{1}{2} S_\chi \{(\pi\pi|\pi\pi) + (\pi\pi|\pi_\chi\pi_\chi)\}.$$

En portant ces relations dans l'expression des intégrales de répulsion, on trouve

$$\gamma_{++} = \gamma_{+-} = \gamma_{--} = \frac{1}{2}\{(\pi\pi|\pi\pi) + (\pi\pi|\pi_\chi\pi_\chi)\}. \quad (20)$$

En comparant les valeurs obtenues par Parr et Crawford dans le tableau III, on peut juger de la précision de cette approximation. Cela correspond à notre degré de précision d'ensemble. Nous l'avons, par suite, utilisée, ce qui revient à admettre que les intégrales de répulsion γ apportent à tous les niveaux d'énergie une contribution identique $\gamma(\chi)$ qui dépend principalement des quantités ε_+, ε_- et δ_-. Les quatre niveaux d'énergie sont alors liés par une relation simple qui, d'après (20), s'écrit

$$E_N + E_Z = E_T + E_V.$$

Quant à la relation trop élevée de E_V, nous obtenons quelques indications sur son origine. Bien que la forme de la fonction d'onde des électrons $2p\pi$ du carbone reste pratiquement la même à faible distance du noyau, elle peut être modifiée à grande distance quand les atomes sont groupés dans une molécule. Introduisant un paramètre convenable, nous avons trouvé que l'intervalle singulet-triplet $E_V - E_T$ décroît rapidement pour des variations relativement faibles de ce paramètre, tandis que les intégrales de recouvrement augmentent, bien entendu, simultanément

Nous étudierons ces relations plus complètement en liaison avec l'extension à l'éthylène du traitement à 12 électrons.

La figure 1 qui représente les énergies des quatre états moléculaires en fonction de l'angle de torsion concorde qualitativement avec celle donnée par Mulliken et Roothaan [2]. La principale différence concerne la position du niveau $^1B_{3u}$, (V dans la figure 1) à 12,3 eV, alors que Mulliken le fixait, d'après son interprétation du spectre, à 7,6 eV. Une autre différence est que nos calculs donnent exactement les mêmes énergies pour l'état fondamental de l'éthylène perpendiculaire et pour l'état de triplet stable qui appartient à la configuration perpendiculaire. Une égalité semblable existe pour les états de singulets excités V et Z. Cela vient de l'emploi de la formule d'approximation (20) pour les intégrales de répulsion. Mulliken trouvait, dans ces mêmes cas, de petites différences au lieu de l'égalité.

On peut tirer certaines conséquences de la figure 1 au sujet du comportement de l'éthylène sous l'influence de la lumière. Quand la molécule est portée, par absorption de lumière, au premier niveau de singulet excité V, elle se trouve (configuration plane) posséder une énergie potentielle appréciable qui commence immédiatement à se transformer en énergie de vibration de torsion (stabilité plus grande dans la configuration perpendiculaire). La distance C—C en sera influencée (accrue) et le changement de cette distance internucléaire modifiera à son tour la vibration symétrique des atomes de carbone. Bref, nous sommes conduits à admettre que l'absorption étudiée est due à deux modes de vibration au moins d'une molécule d'éthylène excitée. A cause du caractère fortement anharmonique des vibrations de torsion, il est fort possible que d'autres mouvements s'ajoutent à l'état vibratoire général de l'état électronique excité. L'absorption continue dans la région de transition « verticale » peut s'expliquer par la superposition d'un grand nombre de niveaux. Nous donnerons une discussion plus détaillée quand nous aurons traité le cas de 12 électrons et obtenu — nous l'espérons — de meilleures courbes. Cependant, comme nous pensons que la forme générale et la position relative des deux courbes inférieures sont qualitativement correctes, nous pouvons dès maintenant tirer certaines conséquences relatives à la possibilité d'observer la phosphorescence de l'éthylène. Dans les états gazeux ou liquide, la phosphorescence ne serait pas observable, parce que la position de torsion stable de l'état triplet est trop voisine de la position de torsion de l'état fondamental. L'apparition de phosphorescence dans la solution solide n'est cependant pas exclue, pourvu que la molécule reste plane dans le solide et pour les grandes amplitudes, le frottement empêche la torsion.

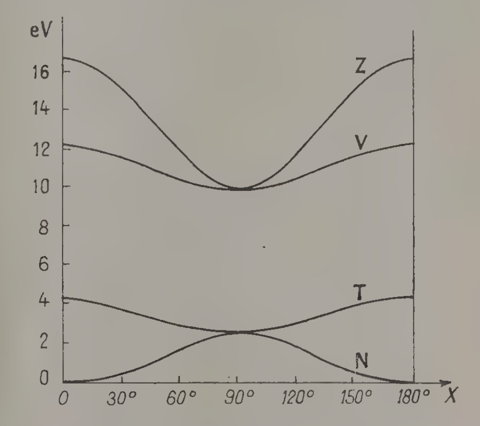


Fig. 1. — Énergie des états de la molécule d'éthylène en fonction de l'angle de torsion.

L'un des auteurs (H. Sp) tient à remercier le Professeur I. Waller de l'avoir accueilli à son Institut.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Penney W. G. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1934, **144**, 166.
[2] Mulliken R. S. — *Rev. Mod. Physics*, 1942, **14**, 265.
Mulliken R. S. et Roothaan C. C. J. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 219; où l'on trouvera les références antérieures.
[3] Parr R. G. et Crawford Jr. B. L. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.
[4] Murai T. — *Prog. Theor. Phys.*, 1952, **7**, 345.
[5] Craig D. P. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1950, **200**, 272.
[6] Altmann S. L. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1952, **210**, 327.
[7] Löwdin P. O. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1570.
[8] Jucys A. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1939, **173**, 59.
[9] Löwdin P. O. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 374.

L'ABSORPTION DANS LE PROCHE INFRAROUGE ET LA DISPERSION DE LA GLACE ET D'AUTRES CRISTAUX

Par J. W. ELLIS et R. M. VANDERBERG,
Université de Californie, Los Angelès (Californie).

Quand on enregistre le spectre d'absorption d'une lame d'un cristal biréfringent, si l'on utilise une radiation plane polarisée et un spectroscope à prisme, un spectre cannelé se superpose généralement au spectre d'absorption, lorsque le plan de la vibration lumineuse ne coïncide pas avec l'une des directions de vibration de la lame. Ce spectre cannelé est produit par une interférence du type « lame mince » dans le cristal, les faces du prisme dispersif servant d'analyseur. Naturellement, dans les études de dichroïsme, on tâche d'éviter cette complication en faisant coïncider la vibration lumineuse avec l'une des directions de vibration du cristal. Mais si la lame a été taillée dans certains cristaux monocliniques, même après avoir pris les précautions exposées ci-dessus, un spectre cannelé se produit. La raison de cet effet est une dispersion des axes de symétrie optique, c'est-à-dire des bissectrices des axes optiques du cristal biaxe. Ainsi, en fait, la section du cristal tourne par rapport à un système fixe polariseur-analyseur croisés, la rotation étant fonction de la longueur d'onde.

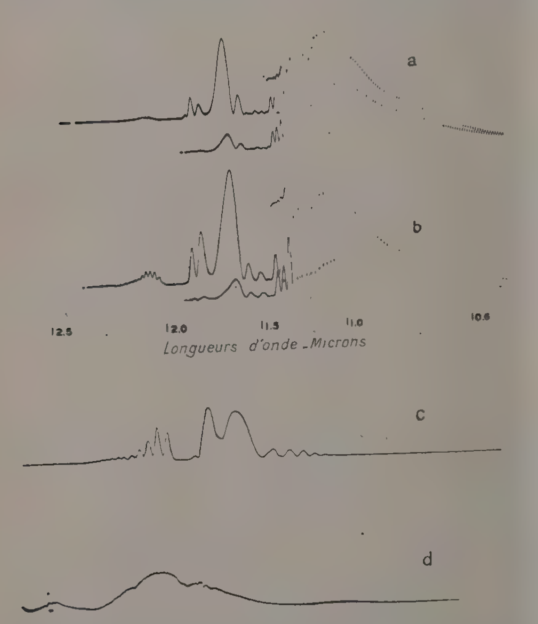


Fig. 1. — Spectres cannelés de biréfringence dans le proche infrarouge de lames de gypse $CaSO_4\ 2H_2O$ d'épaisseur t et avec les faces perpendiculaires à l'axe b.

a. $t = 0{,}84$ cm; *b.* $t = 0{,}58$ cm; *c.* $t = 0{,}23$ cm; *d.* $t = 0{,}02$ cm. Pour *c* et *d*, on fait effectuer à la plaque un mouvement de rotation afin de réduire les maxima d'interférences pour les longueurs d'onde les plus courtes.

Les minima d'un tel spectre cannelé ont été parfois confondus avec les vraies bandes d'absorption [1]. Dans ce cas, une section du gypse $CaSO_4\ 2H_2O$, était utilisée avec ses faces perpendiculaires à l'axe b, et les axes optiques parallèles aux faces. Nous avons accru l'effet en insérant des lames de gypse de différentes épaisseurs et d'orientations différentes entre les prismes croisés de Glan-Thomson, qui constituent un système polariseur-analyseur placé devant la fente d'entrée d'un spectrographe infrarouge enregistreur à optique de quartz. Quelques-uns de nos enregistrements sont représentés dans la figure 1.

Les cristaux les plus épais donnent évidemment les maxima et les minima d'interférence les plus serrés. Les franges d'interférence disparaissent, c'est-à-dire que la fonction de visibilité, au sens de Michelson, devient nulle, à la longueur d'onde pour laquelle les axes de symétrie optique ont été tournés de façon à être parallèles aux plans de vibration du polariseur et de l'analyseur.

Nous avons fait une étude quantitative de cette rotation des axes de symétrie optique dans la région comprise entre le visible et $2{,}7\ \mu$. Les résultats sont montrés par la figure 2.

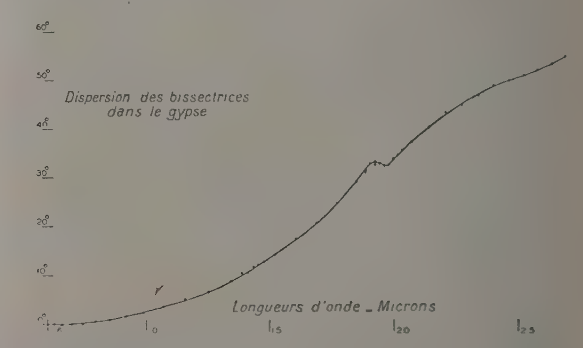


Fig. 2. — Rotation, Φ°, des axes des symétries optiques mesurée à partir de leurs orientations pour les radiations visibles.

Sur le graphique, les ordonnées représentent l'angle de rotation, mesuré à partir de la position d'orientation pour la lumière visible. Les valeurs étaient obtenues visuellement en orientant le cristal entre le polariseur et l'analyseur croisés de façon à obtenir une déviation nulle du galvanomètre. M. Bérek [2] avait signalé précédemment de légères rotations dans le gypse pour les radiations visibles. E. Goens [3] a étudié

l'effet dans le proche infrarouge au delà de 2,8 μ, et a observé certaines anomalies. Mais sa méthode et ses résultats étaient, selon nous, sujets à de graves erreurs. H. Rubens [4] avait observé rotations et anomalies dans l'infrarouge lointain et avait montré que les axes de symétrie optique, pour les longueurs d'onde extrêmes, approchent des orientations des constantes diélectriques (statiques) principales.

La figure 2 montre une anomalie prononcée à 1,9 μ, qui est la position en longueur d'onde d'une bande d'absorption d'intensité moyenne, produite par les molécules d'eau de cristallisation du gypse. Une courbe analogue a été obtenue pour un autre sulfate monoclinique, le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$, renfermant un plus grand nombre de molécules d'eau que le gypse. Avec ce cristal, l'anomalie à 1,9 μ est encore plus prononcée que pour le gypse, et là aussi apparaît de toute évidence, une seconde anomalie à 1,4 μ, position d'une autre bande de l'eau.

Reportons-nous à nouveau à la figure 1. On voit que les séparations des minima d'interférence Δλ augmentent d'abord avec la longueur d'onde approximativement comme une fonction en λ^2. Cependant, ces séparations subissent un changement quand on s'approche de la bande d'absorption de 1,9 μ, prenant des valeurs beaucoup plus faibles du côté des grandes longueur d'onde de la bande, et suivant une loi convergente plutôt que divergente. Cependant, une dispersion de biréfringence $b = (\mu_1 - \mu_2)$ se produit dans cette région. L'équation fondamentale pour ce type d'interférences est

$$n = \frac{tb}{\lambda}, \qquad (1)$$

dans laquelle n représente l'ordre d'interférence et t l'épaisseur du cristal.

En appliquant la technique de calcul aux variations finies de n, b et λ dans l'équation (1) et en posant Δn égal à 1, on obtient l'équation suivante pour la séparation des minima

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{tb}\left(\frac{t\,\Delta b}{\lambda} - 1\right). \qquad (2)$$

Dans les régions du spectre où Δb est négligeable, $\Delta\lambda$ varie comme λ^2 et est négatif. Cependant, dans les régions où il y a une dispersion prononcée de la biréfringence, avec des anomalies possibles, on peut s'attendre à d'autres variations de $\Delta\lambda$ avec la longueur d'onde.

Bérek [2] a étendu une formule de Nakamura et a montré que, pour les cristaux monocliniques considérés ici, la rotation des axes de symétrie optique est liée à une dispersion de biréfringence. Il s'ensuit, par conséquent, qu'une anomalie dans la courbe de rotation, telle que celle de la figure 2, est liée à une anomalie dans la biréfringence. Nous devons donc admettre qu'une anomalie dans la biréfringence se

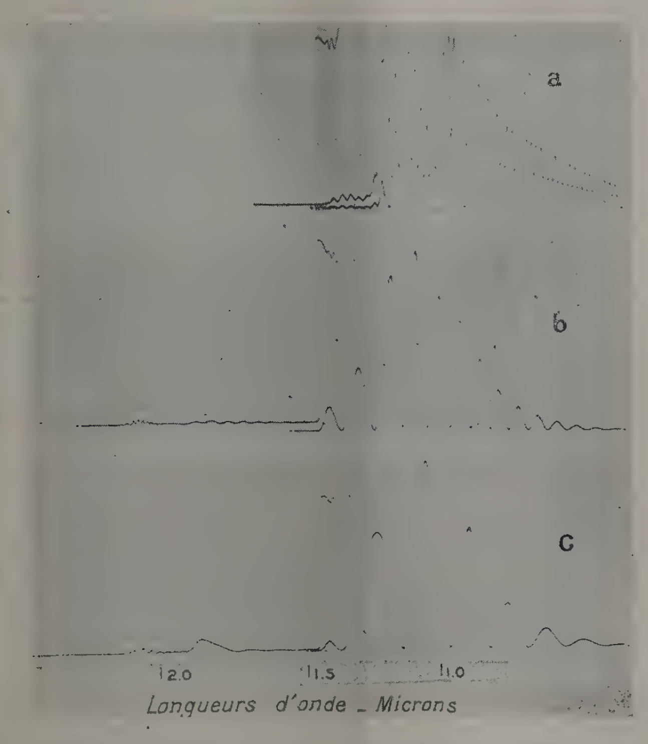


Fig. 3. — Spectres cannelés de biréfringence dans le proche infrarouge de plaques de glace d'épaisseur et de faces parallèles à l'axe optique.

a. $t = 4$ cm; *b.* $t = 1$ cm; *c.* $t = 0,5$ cm.

présente pour le gypse et pour le thiosulfate de sodium au voisinage de 1,9 μ. Le comportement du spectre cannelé le confirme.

Puisque l'anomalie dans la biréfringence des deux sulfates considérés ci-dessus est produite par leurs molécules d'eau de cristallisation, il était logique de faire une étude semblable pour la glace. Des monocristaux de glace furent donc préparés soigneusement à partir d'eau distillée, et furent étudiés pour des épaisseurs allant jusqu'à 4 cm. Les spectres d'interférence de certains de ces cristaux sont montrés par la figure 3.

On voit deux régions d'anomalie, à savoir 1,9 et 1,4 μ Les espacements des minima décroissent de façon très marquée quand ces régions sont traversées, comme cela se produit dans la région de 1,9 μ pour le gypse. Cependant, la nature des changements diffère dans la glace et dans le gypse. Une étude plus exacte de ces changements et d'autres aspects de ces recherches sera contenue dans un rapport plus complet, à paraître ultérieurement au *Journal of Chemical Physics*.

La glace est un cristal hexagonal et, par suite, on ne doit attendre aucune dispersion des axes de symétrie optique. On n'en a observé aucune. On n'a pas davantage noté d'activité d'optique (c'est-à-dire de rotation du plan de polarisation) quand la radiation plane polarisée passait suivant l'axe optique, à travers un cristal de 1 cm.

Les spectres d'absorption de plaques de glace de différentes épaisseurs ont été enregistrés entre le visible et 2,3 μ. Les enregistrements, pris avec des plaques taillées parallèlement à l'axe optique et avec une vibration lumineuse polarisée parallèlement ou perpendiculairement à cet axe, étaient pratiquement identiques. Cette observation est tout à fait contradictoire avec les résultats antérieurs de Plyler [5], qui a trouvé un dichroïsme prononcé, à la fois général et également pour des longueurs d'onde déterminées, dans toute cette région. Pour vérifier ces résultats enregistrés, des observations visuelles ont été faites en observant la transmission pour une orientation du cristal et, ensuite, après avoir fait effectuer au cristal un mouvement de rotation de 90°. Les écarts ne différaient jamais de plus de 6 pour 100 pour toute la gamme de longueurs d'onde y compris les régions des bandes d'absorption; et, pour la plupart des longueurs d'onde, elles différaient de beaucoup moins que cette valeur. Nous avons noté, cependant, ce fait intéressant que, dans la glace, il y a une variation prononcée de la biréfringence sans grand dichroïsme. Quoique ce fait semble étrange à première vue, on doit se souvenir que la dispersion est apparentée essentiellement à la polarisabilité du nuage électronique entourant l'unité absorbante. Nous devons alors conclure que, dans la glace, les polarisabilités électroniques sont différentes pour le vecteur E de la radiation incidente parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique.

On a observé que les cristaux de glace soumis à une contrainte modérée passent à la forme biaxe. Nous nous sommes demandé si les différences marquées entre les résultats de Plyler et les nôtres sont liées à ce changement de forme cristalline. Cependant, nous n'avons pas trouvé de changement appréciable dans les spectres d'absorption polarisée quand la contrainte était introduite. La contrainte ne semble pas davantage introduire de rotation optique, pas plus que de dispersion des axes de symétrie d'optique.

Une faible bande d'absorption a été trouvée dans la glace, correspondant à la bande de l'eau liquide de 1,79 μ, découverte par l'un de nous [6], laquelle est bien connue comme la combinaison d'une rotation gênée de l'unité H_2O avec deux de ses vibrations fondamentales normales. Par ailleurs, le modèle de Pauling pour le réseau de la glace nécessite la rotation occasionnelle des unités H_2O par-dessus les nouvelles positions d'équilibre. Pour que ceci se produise, nous devons admettre que, occasionnellement, une amplitude suffisante est atteinte dans la rotation limitée pour traverser la barrière de potentiel.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Louisfert L. — *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 21.
[2] Bérek M. — *Z. Physik*, 1922, **8**, 298.
[3] Goens E. — *Z. Physik*, 1921, **6**, 12.
[4] Rubens H. — *Z, Physik*, 1920, **1**, 11.
[5] Plyler. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1924, **9**, 545.
[6] Ellis J. W. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 693.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 614.

SPECTRES INFRAROUGES ET RAMAN DE MOLÉCULES LINÉAIRES SIMPLES.

Par A. LANGSETH,
Kobenhavns Universitets Kemiske Laboratorium,
Copenhague (Danemark).

Résumé (1). — Les spectres d'absorption infrarouges de CO_2, COS et CS_2 ont été étudiés à nouveau dans la région 3-25 μ, en utilisant un spectrographe d'assez grand pouvoir de résolution. Les fréquences normales, ω_i, correspondant à des amplitudes infiniment petites, ont été calculées sur la base de ces mesures aussi bien que des spectres Raman observés. On discute les fonctions potentielles.

(1) Résumé de la Communication présentée à la réunion de Spectroscopie moléculaire et dont le texte complet ne nous est pas parvenu.

SPECTROSCOPIE RAMAN DES GAZ A GRANDE RÉSOLUTION

Par C. CUMMING, E. J. STANSBURY et H. L. WELSH,
Laboratoire McLennan, Université de Toronto (Canada).

Les études de structure moléculaire seraient considérablement aidées si une grande résolution, de l'ordre de celle qui s'emploie dans l'absorption infrarouge, pouvait être également obtenue en spectroscopie Raman. Cependant, les difficultés expérimentales, provenant de la faible intensité de la diffusion Raman, sont aggravées, dans les recherches sur la structure fine, par les faibles densités de gaz nécessaires pour éviter un élargissement excessif des raies. De plus, la résolution spectrale requise ne s'obtient qu'avec des appareils relativement peu lumineux. Néanmoins, il a été possible, dans quelques recherches récentes, d'enregistrer des spectrogrammes de gaz avec une résolution considérablement plus élevée qui s'utilisait jusqu'ici. Ces nouvelles recherches vont être brièvement esquissées ici.

Arcs à mercure de grande intensité. — Pour l'excitation de l'effet Raman avec Hg 4 358 et Hg 4 047, on a trouvé que le refroidissement des électrodes d'un arc à mercure à basse pression permettait d'augmenter plusieurs fois le courant, et par suite l'intensité lumineuse, sans accroissement notable de la densité de vapeur [1]. L'intensité augmente linéairement avec le courant jusqu'à au moins 15 A, qui est le courant employé normalement. Il ne se produit pas d'élargissement appréciable des raies spectrales, et le rapport de l'intensité de la raie à l'intensité du fond continu est plus élevé qu'avec des arcs non refroidis.

Un gain supplémentaire d'intensité peut être obtenu au moyen d'un refroidissement à l'eau à l'intérieur et tout le long du tube de décharge de l'arc. Les compartiments des électrodes étant refroidis avec de l'eau froide, et le tube de décharge avec de l'eau à environ 60° C, le courant utile peut être porté à 30 A avec un gain d'intensité d'environ 3 sur le premier type. Des lampes de ce genre ont été construites avec une longueur totale de décharge supérieure à 160 cm, en forme de spirale pour l'irradiation de petits échantillons, ou en forme de tube allongé pour l'irradiation de tubes Raman pour les gaz à basses pressions.

Une amélioration considérable des arcs du second type a été obtenue par Stoicheff [2], en établissant un refroidissement *externe* plutôt qu'interne tout le long de la décharge. Cette méthode produit un nouveau gain d'intensité et possède l'avantage supplémentaire qu'aucune partie à l'extérieur de l'arc n'est à température élevée. Deux de ces lampes, de 150 cm de longueur, fonctionnant sous 30 A, sont utilisées pour irradier le long tube en Pyrex pour les gaz décrit ci-dessous.

Pour l'excitation Raman par Hg 2 537, on utilise des lampes en silice fondue avec des électrodes refroidies par l'eau. Elles fonctionnent sous 10 A, car des courants plus élevés ne donnent pas un grand accroissement d'intensité, probablement par suite de la réabsorption de la raie de résonance dans l'arc.

Des écrans en oxyde de magnésium entourant les lampes et le tube Raman s'utilisent avec de bons résultats dans les deux régions visible et ultraviolette. Pour obtenir le gain maximum, il est nécessaire de réduire au maximum les pertes de lumière dans le « four à lumière ».

Tubes Raman à réflexions multiples pour les gaz. — Avec un tube Raman ordinaire, il ne pénètre dans le spectrographe qu'un petit cône de lumière, à partir de chacun des éléments de volume de la substance diffusante. On peut montrer [3] que l'efficacité d'un tube Raman pour les gaz peut s'augmenter plusieurs fois au moyen d'un système de quatre miroirs concaves (A, B, C et D dans la figure 1),

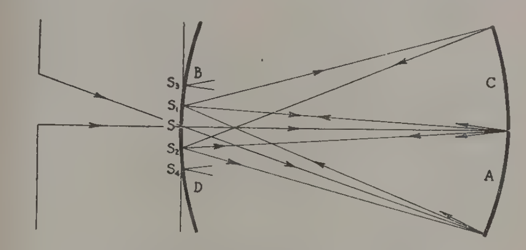


Schéma du montage des miroirs
dans un tube Raman à réflexions multiples.

arrangés de façon à donner des réflexions multiples du cône d'observation. S_1, S_2, ... sont les images successives de l'image de la fente, S, formée dans l'étroite rainure laissée par les deux miroirs B et D devant le tube Raman. Le gain d'intensité, par rapport à un tube Raman ordinaire, est $\frac{1}{1-R}$, R étant la « réflectivité » des miroirs. Avec des miroirs aluminés, il a été possible de réaliser un gain de 15 dans le visible, et de 6 dans l'ultraviolet. Il semble qu'un léger gain supplémentaire pourrait s'obtenir en déposant sur le miroir une des couches à haut pouvoir réflecteur récemment mises au point [2]. On doit noter que le système de miroirs est semblable à celui des tubes à absorption à trajets multiples [4], cependant, sa fonction dans le tube Raman est de rassembler davantage de lumière venant de chacune des molécules diffusantes, plutôt que de faire parcourir à la lumière un long trajet comme dans le tube à absorption.

Comme l'intensité de la lumière diffusée, pénétrant dans le spectrographe est proportionnelle à la longueur du tube Raman, il est avantageux, pour les gaz, de prendre un tube Raman aussi long que possible. Dans un montage utilisé actuellement pour travailler dans le visible, on emploie un tube de Pyrex ayant une partie éclairée de 150 cm de longueur et de 8 cm de diamètre. Les pièces métalliques terminales portant les miroirs, sont reliées par de longues tiges d'acier, l'assemblage avec le tube Pyrex étant obtenu au moyen de joints toriques en néoprène (« O » rings). L'intensité de cette source est telle que le spectre Raman de rotation de l'oxygène sous une pression de 4 atm devient photographiable en 20 mn avec un spectrographe Littrow à deux prismes ayant un objectif de chambre ouvert à $f/42$. L'inverse de la dispersion linéaire est de 10,5 cm^{-1}/mm dans ces spectrogrammes. Pour le spectre de rotation-vibration, l'intensité est inférieure d'au moins un ordre de grandeur et il est nécessaire d'augmenter la rapidité du spectrographe pour obtenir des spectrogrammes avec un temps de pose raisonnable. Ceci peut s'obtenir en utilisant une lentille cylindrique de courte distance focale placée de façon à concentrer l'ouverture verticale du spectrographe sur la plaque photographique. Pour arriver au plus grand gain possible au moyen de la lentille cylindrique, il est nécessaire d'éclairer une très grande longueur de la fente du spectrographe, ce qui se montre impossible à moins de prendre un tube Raman d'un très grand diamètre, pratiquement inadmissible. La difficulté se tourne en employant un « diviseur d'image » (image slicer) de la façon indiquée par Bowen [5]; ce dispositif transforme efficacement une image courte et large en une image longue et étroite. Dans le montage actuellement utilisé, le tiers moyen de la longueur de la fente est éclairé directement par le tube Raman, et les parties extérieures de l'image se trouvent transférées sur les régions supérieure et inférieure de la fente par un système de quatre petits miroirs plans.

On a construit également une source d'ultraviolet du type décrit précédemment; le tube Raman est alors un tube de silice fondue de 100 cm de longueur et de 3,3 cm de diamètre. Le spectrographe employé avec cette source — un instrument du type Littrow à deux prismes de quartz — donne une dispersion linéaire inverse de 27 cm^{-1}/mm dans la région Hg 2 537.

Comme le pouvoir de résolution ultime d'un spectrographe donné ne peut pas s'atteindre si la demi-largeur intrinsèque de la raie spectrale reste supérieure à la demi-largeur instrumentale, il est important d'étudier l'élargissement par collision des raies Raman. Dans une série de recherches pas encore complètement terminées, on a trouvé que la demi-largeur, due aux collisions, apparaît proportionnelle à la pression du gaz. Pour l'oxygène et l'azote, gaz diatomiques non polaires, le coefficient d'élargissement est 0,06 cm^{-1}/atm; pour le gaz ammoniac, gaz fortement polaire, il est de 1,05 cm^{-1}/atm. Il est probable que, pour la plupart des gaz les plus simples, le coefficient doit être compris entre ces deux valeurs. Pour les gaz polaires il est tout à fait nécessaire de travailler à de faibles pressions, si l'on veut obtenir des spectrogrammes à grande résolution.

Les avantages donnés par le tube Raman à réflexions multiples sont mis en évidence par la résolution de la bande ν_3 du méthane [6] et de la bande ν_3 de l'ammoniac [7]. Les spectres de vibration des monodeutérométhane, éthane et éthylène s'étudient actuellement. Les spectres de rotation de plusieurs des molécules plus simples ont aussi été examinés à grande dispersion. Les constantes de rotation, obtenues pour l'oxygène et l'anhydride carbonique, ne sont pas aussi précises que celles données par d'autres méthodes; il semble cependant que, pour l'hydrogène, l'azote et l'éthylène, on pourra améliorer la valeur des constantes relative à l'état fondamental de vibration. On doit mentionner spécialement la récente détermination du moment d'inertie de la molécule de benzène par Stoicheff [2] à partir du spectre Raman de rotation donné, dans le second ordre, par un réseau de 7 m. Il semble, d'après ces recherches, qu'un réseau échelette convenable de grande ouverture soit l'instrument idéal pour la spectroscopie Raman à grande résolution.

Les auteurs adressent leurs remercîments à MM. T. Feldman, L. Krause et J. Romanko, pour leur aide au cours de ces recherches, ainsi qu'au Comité de Recherches pour la Défense du Canada pour sa généreuse aide financière.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Welsh, Crawford, Thomas et Love. — *Canadian J. Phys.*, 1952, **30**, 577.
[2] Stoicheff B. P. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1410.
[3] Welsh, Cumming et Stansbury. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 712.
[4] White J. U. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1942, **32**, 285.
[5] Bowen I. S. — *Astrophys. J.*, 1938, **88**, 113.
[6] Stoicheff, Cumming, St. John et Welsh. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 498.
[7] Cumming C. et Welsh H. L. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1119.

SUR L'ABSORPTION INFRAROUGE INDUITE DE CO_2 SOUS PRESSION [1]

Par J. FAHRENFORT, H. DE KLUIVER et T. P. J. H. BABELIOWSKY,

Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie,
Van der Waals Laboratorium, Université d'Amsterdam (Pays-Bas).

L'absorption infrarouge induite de CO_2 sous pression a été étudiée par H. L. Welsh, M. F. Crawford et J. L. Locke [1] qui ont exploré la région du doublet Raman à 1286 et 1388 cm^{-1}. Pour étendre le domaine de ces recherches, nous avons enregistré le spectre dans la région de 700 à 7 300 cm^{-1} pour des pressions de CO_2 variant de 1 à 125 atm et des températures allant jusqu'à 135° C.

Le spectrographe utilisé est un Perkin-Elmer 12 C; les échantillons du gaz sont placés dans une cuve de 10 cm pour hautes pressions, fermée par des fenêtres de NaCl.

Le CO_2 a été soigneusement purifié par distillation à basse température.

Le spectre de vibration normal de CO_2 se compose de combinaisons des trois fréquences fondamentales

$$\nu_1 : 1\,334 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_2 : 667 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_3 : 2\,349 \text{ cm}^{-1},$$

correspondant aux vibrations normales et au caractère de symétrie

A_{1g} $\qquad$ E_{1u} $\qquad$ A_{2u}

En raison d'une dégénérescence accidentelle de ν_1 et ν_2 et, par suite, de celle de beaucoup de combinaisons des ν_1 et ν_2, on observe la décomposition des niveaux décrite par Fermi.

Comme la molécule de CO_2 possède un centre de symétrie, les transitions actives dans le Raman, sont strictement interdites dans l'infrarouge, tant que les interactions moléculaires sont négligeables tout au moins.

En augmentant la densité du gaz, on fait intervenir ces interactions moléculaires; elles interviennent d'abord lors des collisions binaires, donnant naissance à des moments dipolaires induits et, par suite, à une absorption infrarouge induite. L'intensité de ces bandes induites (par effet de pression pur) doit, en raison de leur cause, les collisions binaires, être proportionnelle au carré de la densité du gaz absorbant.

Dans le tableau I, on résume les résultats des spectres infrarouge et Raman normaux [2], et nos propres résultats expérimentaux. Dans les colonnes 5 et 8 sont indiquées les bandes observées, attribuées à l'absorption infrarouge induite par pression [2].

Parmi celles de ces transitions induites par effet de pression, qui correspondent à une intensité forte ou moyenne, à 1289, 1389, 1515, 2666, 3 005 et 4 659 cm^{-1}, on en a choisi quatre pour lesquelles l'influence de la pression sur l'intensité a été déterminée.

Pour des densités, correspondant à 100 et 49 Amagats environ, les valeurs de $\frac{\ln T_{100\text{Am}}}{\ln T_{49\text{Am}}}$ en tous les points de la bande étaient à

1 289	1 389	2 666	3 005	cm^{-1}
3,67	3,73	3,79	3,80	

tandis que

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \left(\frac{100}{49}\right)^2 = 4,16.$$

Le résultat est en assez bon accord avec la théorie.

Dans le tableau I, sont encore données, comme correspondant à des transitions induites par effet de pression, quelques bandes supplémentaires, trop faibles pour être attribuées, de façon tout à fait sûre, à ce mécanisme. Cependant, le fait qu'on ait pu les attribuer d'emblée à des transitions actives dans le Raman, et que trois d'entre elles aient pu être observées effectivement dans ce spectre, milite en faveur de l'interprétation précédente comme bandes induites par la pression. Parmi elles, les bandes de combinaison par différence, montrent un comportement normal en fonction de la température, quand on chauffe le gaz comprimé jusqu'à 135° C.

On envisage des mesures sur ces bandes faibles pour lesquelles on ferait parcourir un trajet plus long à la lumière.

La bande à 1952,5 cm^{-1} a été attribuée à des transitions simultanées $000 \to 01_10$ dans une molécule et $000 \to 02_00$ dans le partenaire en collision, la somme des deux fréquences $667 + 1285$ donnait 1952 cm^{-1}. Son intensité varie comme le carré de la densité de CO_2 ainsi que le montre l'accord satisfaisant :

$$\frac{\ln T_{100\text{Am}}}{\ln T_{49\text{Am}}} = 4,39 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \left(\frac{100}{49}\right)^2 = 4,16.$$

D'autres bandes intéressantes ont été trouvées à 3185 et 3 342 cm^{-1}, faibles dans le gaz à 60 atm,

(1) Ce travail représente une partie du programme du groupe de Physique moléculaire, III de la « Stichting voor Fundamenteel Onderzock der Matterie » (F. O. M.).

(2) Dans le tableau I, les fréquences 1372, 1464, 2 865, 2 934, 4 057, 4 246, 4 321 et 4 387 cm^{-1}, précédemment attribuées au CO_2, sont omises. On a vérifié que ces bandes étaient attribuables à l'huile qui a dû rester en petite quantité dans les parois de la cuve et les tubes capillaires. Les auteurs remercient le Docteur H. L. Welsh qui a attiré leur attention sur ce point.

TABLEAU I.

Niveau inférieur ν_1, ν_2, ν_3.	Niveau Supérieur ν_1, ν_2, ν_3.	ν_{calc}.	ν_{obs}.	ν_{obs} P. I.	Caractère de symétrie.	Type de bande.	Référence.
$0\ 0\ 0$	$0\ 1_1\ 0$	667	667	–	$E_1 u$	I v. s	
$0\ 1_1\ 0$	$1\ 0\ 0$	721	721	–	$E_1 u$	I m	
$1\ 0\ 0$	$0\ 0\ 1$	961	961	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 2_0\ 0$	$0\ 0\ 1$	1 064	1 064	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 2_2\ 0$	$0\ 4_0\ 0$	1 213	–	1 206	$E_2 g$	– P. I. w	
$0\ 2_2\ 0$	$0\ 4_2\ 0$	1 248	1 242	–	$A_1 g$	R w	
$0\ 1_1\ 0$	$0\ 3_1\ 0$	1 265	1 265	1 270	$A_1 g$	R m P. I. w	
$0\ 0\ 0$	$0\ 2_0\ 0$	1 286	1 286	1 289	$A_1 g$	R v. s P. I. s	
$0\ 2_0\ 0$	$0\ 4_2\ 0$	1 297	1 305	–	$E_2 g$	R v. w	
$0\ 0\ 0$	$0\ 2_2\ 0$	1 335	–	1 336	$E_2 g$	P. I. w	
$0\ 2_2\ 0$	$1\ 2_0\ 0$	1 340	1 344	–	$E_2 g$	R v. w	
$1\ 0\ 0$	$1\ 2_2\ 0$	1 374	1 369	–	$E_2 g$	R v. w	
$0\ 0\ 0$	$1\ 0\ 0$	1 388	1 388	1 389	$A_1 g$	R v. s P. I. s	
$0\ 1_1\ 0$	$1\ 1_1\ 0$	1 410	1 409	1 412	$A_1 g$	R m P. I. w	
$0\ 2_2\ 0$	$1\ 2_2\ 0$	1 425	1 430	1 425	$A_1 g$	R w P. I. w	
$0\ 2_0\ 0$	$1\ 2_2\ 0$	1 475	–	1 478	$E_2 g$	P. I. w	
$0\ 2_0\ 0$	$2\ 0\ 0$	1 513	1 528	1 515	$A_1 g$	R w P. I. m	
$0\ 1_1\ 0$	$0\ 4_0\ 0$	1 880	1 886	–	$E_1 u$	I w	
$0\ 0\ 0$	$0\ 3_1\ 0$	1 932	1 933	–	$E_1 u$	I m	
$0\ 0\ 0$	$1\ 1_1\ 0$	2 077	2 077	–	$E_1 u$	I m	
$0\ 1_1\ 0$	$1\ 2_0\ 0$	2 095	2 094	–	$E_1 u$	I m	
$0\ 1_1\ 0$	$2\ 0\ 0$	2 129	2 128	–	$E_1 u$	I m	[3]
$0\ 0\ 0$	$0\ 0\ 1$	2 349	2 349	–	$A_2 u$	I v. s	
$0\ 0\ 0$	$1\ 2_0\ 0$	2 673	–	2 666	$A_1 g$	– P. I. m	
$0\ 0\ 0$	$1\ 2_2\ 0$	2 760	–	2 759	$E_2 g$	– P. I. v. w	
$0\ 0\ 0$	$2\ 0\ 0$	2 796	–	2 798	$A_1 g$	– P. I. v. w	
$0\ 0\ 0$	$0\ 1_1\ 1$	3 005	–	3 005	$E_1 g$	– P. I. m	
$0\ 0\ 0$	$0\ 5_1\ 0$	3 183	3 185	–	$E_1 u$	I v. w	Prévu par Barker et Wu [4]
$0\ 0\ 0$	$1\ 3_1\ 0$	3 340	3 342	–	$E_1 u$	I v. w	
$0\ 0\ 0$	$0\ 2_0\ 1$	3 613	3 609	–	$A_2 u$	I s	
$0\ 0\ 0$	$1\ 0\ 1$	3 715	3 716	–	$A_2 u$	I s	
$0\ 0\ 0$	$0\ 0\ 2$	4 661	–	4 659	$A_1 g$	– P. I. m	
$0\ 0\ 0$	$0\ 4_0\ 1$	4 853	4 860	–	$A_2 u$	I m	
$0\ 0\ 0$	$1\ 2_0\ 1$	4 981	4 984	–	$A_2 u$	I m	
$0\ 0\ 0$	$2\ 0\ 1$	5 104	5 109	–	$A_2 u$	I m	
$0\ 0\ 0$	$0\ 6_0\ 1$	6 075	6 077	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 0\ 0$	$1\ 4_0\ 1$	6 231	6 231	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 0\ 0$	$2\ 2_0\ 1$	6 354	6 351	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 0\ 0$	$3\ 0\ 1$	6 519	6 510	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 0\ 0$	$0\ 0\ 3$	6 973	6 976	–	$A_2 u$	I w	
$0\ 0\ 0$ / $0\ 0\ 0$	$0\ 1_1\ 0$ / $0\ 2_0\ 0$	1 952,5	1 952	Transition simultanée		P. I. m	

I, infrarouge; R, Raman; P. I., infrarouge induit par pression; s, fort; m, moyen; w, faible.

plus fortes dans le spectre de CO_2 liquide. Ces bandes, qui sont normalement actives dans l'infrarouge, ont été attribuées à la transition $000 \rightarrow 05_10$ et $000 \rightarrow 13_10$; leur existence avait déjà été prévue par Barker et Wu [4] qui les cherchèrent en vain.

Il peut paraître curieux que, dans le spectre infrarouge induit par effet de pression, qui obéit aux règles de sélection des spectres Raman, apparaissent quelques bandes de combinaison qui n'avaient pas été observées antérieurement dans l'étude du spectre Raman; il est utile de consacrer quelque attention à ce point.

L'activation, aux fortes densités, des transitions interdites doit être attribuée à l'apparition de moments induits, dus à l'action combinée des forces d'échange et des champs électriques provenant des molécules voisines. Le moment dipolaire, induit par les forces d'échange, n'est pas directement lié à la polarisabilité de la molécule. Par suite, l'absorption

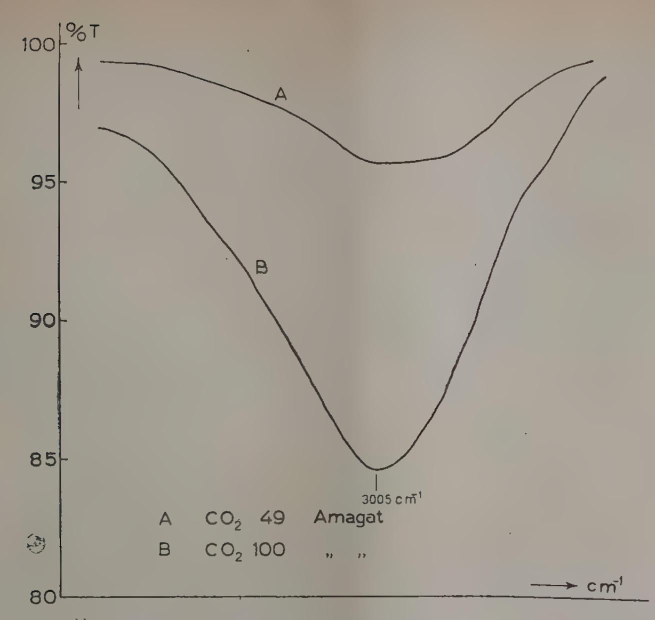


Fig. 1. — Courbes de transmission de la bande 3 005 cm^{-1} pour des densités 49 et 100 Amagats.

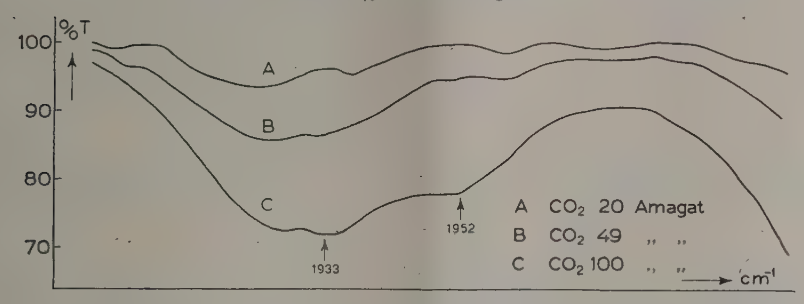


Fig. 2. — Courbes de transmission de la bande à 1933 cm^{-1} à 20, 49 et 100 Amagats. La différence dans l'influence de la densité pour la bande 1933 cm^{-1} et pour la transition simultanée à 1952 cm^{-1} est nettement visible.

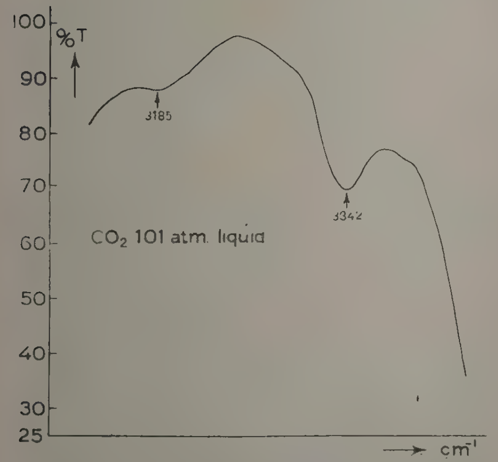


Fig. 3. — Courbes de transmission des bandes à 3185 et 3 342 cm^{-1}.

a lieu de la même façon que pour des molécules ayant un moment dipolaire permanent, et le rapport des intensités de la fondamentale et des harmoniques induites par pression, doit être comparable à celui des intensités de la fondamentale et des harmoniques correspondant aux bandes actives dans l'infrarouge. Dans le cas de CO_2, la contribution des forces d'échange doit d'ailleurs être moins importante que celle des champs électrostatiques, qui sont de l'ordre de 1 à $4 \cdot 10^6$ V/cm, pour des distances égales aux diamètres de collision (3).

Cependant, même dans le cas où le champ électrostatique est la cause la plus importante de l'activation par pression, il subsiste une différence entre les intensités relatives des harmoniques dans le

(3) Van Kranendonk [5] a calculé les contributions des forces d'échange et de l'induction par le champ des quadripôles des molécules de H_2 dans le phénomène de l'absorption induite par pression. Il trouve qu'elles sont de même ordre de grandeur.

spectre Raman, relatif à de faibles densités, et dans le spectre infrarouge induit par pression.

Pour la molécule perturbée, la polarisabilité peut être développée comme suit :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'_\xi \xi + \alpha'_\eta \eta + \ldots + \alpha''_\xi \xi^2 + \alpha''_\eta \eta^2 + \alpha''_{\xi\eta} \xi\eta,$$

où ξ, η, sont les coordonnées normales

$$\alpha'_\xi = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\xi}\right)_0 \quad \text{et} \quad \alpha''_{\xi\eta} = \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi\,\partial\eta}\right)_0, \quad \ldots.$$

Les coefficients correspondant à l'apparition des harmoniques α'', deviennent, dans le cas d'une molécule perturbée, une fonction de la coordination R (distance et orientation) des molécules et peuvent être exprimés comme suit :

$$\alpha'' = \alpha''_0 + \frac{\partial\alpha''}{\partial F_{CO_2}(R)} F_{CO_2}(R) + \alpha''_E(R),$$

où $F_{CO_2}(R)$ est l'expression du champ électrostatique correspondant à la distribution des charges de la liaison C = O, en fonction de R et $\alpha''_E(R)$ est la contribution d'échange pour α''.

La grandeur de α'' peut être considérablement différente de α''_0 et, par suite, l'intensité des bandes harmoniques ou des bandes de combinaison de la molécule perturbée peut aussi être différente de celle qui correspond à la molécule non perturbée.

Les auteurs remercient le Professeur Dr. J. A. A. Ketelaar et le Professeur Dr. A. Michels pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour leurs remarques importantes, ainsi que la Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der materie pour l'aide financière qu'elle a apporté à deux d'entre eux (J. F. et H. de K.).

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Welsh H. L., Crawford M. F. et Locke J. L. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 580.
[2] Herzberg G. — Infrared and Raman spectra, Van Nostrand, 1945.
[3] Taylor J. H., Benedict W. S. et Strong J. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1884.
[4] Barker E. F. et Wu T. Y. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 1.
[5] Van Kranendonk J. — Thèse, Amsterdam, 1952.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 620.

LE SPECTRE D'ABSORPTION ULTRAVIOLET DE L'ACIDE *p*-AMINO-SALICYLIQUE (1)

Par R. F. REKKER,

Laboratoire chimique de l'Université Libre;
Laboratoires des Recherches
des N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman
en Pharmacia, Amsterdam (Pays-Bas).

Comme le traitement mathématique des données spectrales ultraviolettes n'est pas possible pour les molécules à structures compliquées, il faut recourir fréquemment à une méthode empirique de corrélation. Les données spectrales relatives à l'acide *p*-amino-salicylique vont montrer qu'une telle méthode peut conduire à des résultats tout à fait satisfaisants.

Quand des groupements chromophores sont substitués dans un noyau benzénique on peut distinguer, en général, trois régions principales d'absorption.

1° Une bande de forte intensité aux environs de 200 mμ : la bande E (bande éthylénoïde);

2° Une bande d'intensité plutôt faible, entre 270 et 300 m environ. C'est une bande B légèrement déplacée (bande benzénoïde);

3° Une bande de forte intensité, due à la conjugaison phénylechromophore substitué : bande C (bande de conjugaison).

La position de cette bande C peut être :

1° entre la bande E et la bande B; *exemple* : acide benzoïque;

2° recouvrant la bande B; *exemple* : acide phénylglyoxylique (le groupement —CO.CO— est un chromophore relativement fort), acide *p*-hydroxybenzoïque (effet para du groupement —OH);

3° à des longueurs d'onde plus grandes que la bande B; *exemple* : diphénylpolyènes.

Il est souvent très difficile, sinon impossible, de donner une interprétation exacte des bandes d'absorption d'un composé aromatique.

L'acide *p*-aminosalicylique montre, en solution alcoolique, un spectre d'absorption ultraviolet qui est tout différent du spectre en solution aqueuse.

Dans l'eau à pH = 7 le composé donne des maxima à 298 et à 265 mμ et une inflexion relati-

(1) Une Communication in extenso sera publiée dans *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. Voir également C. v. d. Stelt, R. F. Rekker et W. Th. Nauta. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1951, **70**, 675.

vement plate à 226 m μ. Dans l'alcool on trouve des maxima à 304, 280 et 237 m μ (voir *fig.* 1, courbes 1 et 2).

Ces différences marquées sont causées par des phénomènes de dissociation dans la molécule, vu que

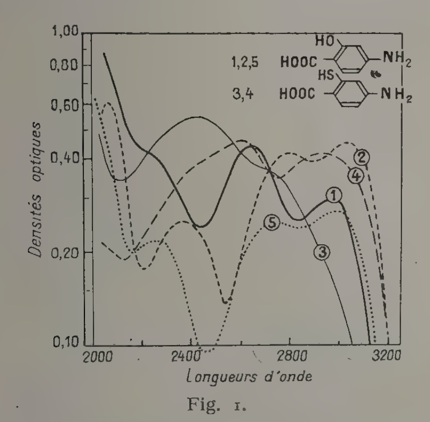


Fig. 1.

Courbe 1 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 7;
» 2 : acide *p*-aminosalicylique dans l'alcool;
» 3 : acide *p*-aminothiosalicylique dans l'eau, pH = 7;
» 4 : acide *p*-aminothiosalicylique dans l'alcool;
» 5 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 3,2.

le spectre d'absorption dans l'eau à pH = 3,2 est en bon accord avec le spectre dans l'alcool (*fig.* 1, courbe 5) : la seule différence est un déplacement bathochrome d'approximativement 5 m μ et un accroissement de l'extinction pour le spectre de la solution alcoolique.

Une autre preuve peut être déduite de l'étude des

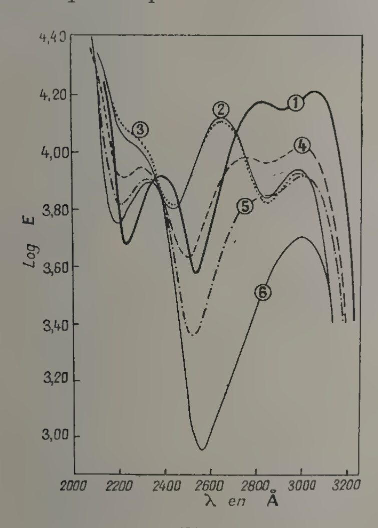


Fig. 2.

Courbe 1 : acide *p*-aminosalicylique dans l'alcool;
» 2 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 7;
» 3 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 11,3;
» 4 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 3,5;
» 5 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 2,5;
» 6 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 1,3.

spectres pour des valeurs du pH encore plus faibles (voir *fig.* 2 : courbes 5 et 6).

Nous voyons sur la figure 2 que :

1° la bande à 298 m μ est indépendante du pH;

2° pour des valeurs plus faibles du pH, la bande à 265 m μ se déplace graduellement vers les longueurs d'onde plus élevées avec une diminution des extinctions;

3° Un point « isosbestique » s'observe à 235 m μ [2];

4° à partir de l'inflexion à 226 m μ un maximum se développe à 233 m μ (pH = 1,3);

5° courbe 6 : le groupement amino s'est transformé en une structure d'ammonium quaternaire; le spectre prend alors la forme du spectre de l'acide salicylique.

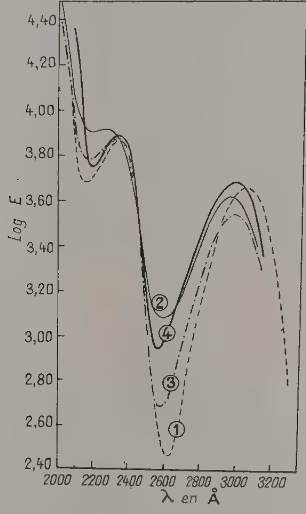


Fig. 3.

Courbe 1 : acide salicylique dans l'alcool;
» 2 : acide salycilique dans l'eau, pH = 7;
» 3 : acide salicylique dans l'eau, pH = 3,2;
» 4 : acide *p*-aminosalicylique dans l'eau, pH = 1,3.

Quelques spectres de l'acide salicylique sont donnés dans la figure 3 en même temps que le spectre de l'acide *p*-aminosalicylique à pH = 1,3.

Ces spectres doivent être interprétés ainsi : la bande à 298 m μ (pH = 3,2) est une bande B. Dans l'alcool cette bande se déplace jusqu'à 304 m μ (acide *p*-aminosalicylique : eau → alcool, 298 → 304 m μ). La bande à 232 m μ est une bande C, tandis que la bande E est localisée au-dessous de 200 m μ. Le spectre de l'acide salicylique est relativement indépendant du pH, aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline. Ainsi à pH = 10,8 la bande B s'observe à 297 m μ. D'autre part, le spectre de l'iso-

[2] Le spectre du composé examiné présentant des modifications quand la solution est laissée en permanence, nous n'avons pu fixer une position déterminée pour le point isosbestique (comparer les figures 1 et 2). D'autres différences, entre les figures 1 et 2, sont dues au fait que pour les courbes de la figure 2 un échantillon plus pur d'acide *p*-aminosalicylique a été utilisé.

mère para de l'acide salicylique (acide *p*-hydroxybenzoïque) dépend fortement du pH : Sager [3] a trouvé pour ce composé : pH = 7, des bandes à 245 m μ (bande C) et à < 200 m μ (bande E). pH = 11,9, des bandes à 280 m μ (bande B), à 220 m μ (bande C) et à < 200 m μ (bande E). La bande B manque sur la courbe à pH = 7 : car la bande C très intense masque l'absorption benzénoïde de faible intensité.

Les changements spectraux de ce composé résultent de phénomènes de dissociation du groupement —OH phénolique : un milieu fortement alcalin produit qualitativement le même déplacement des bandes

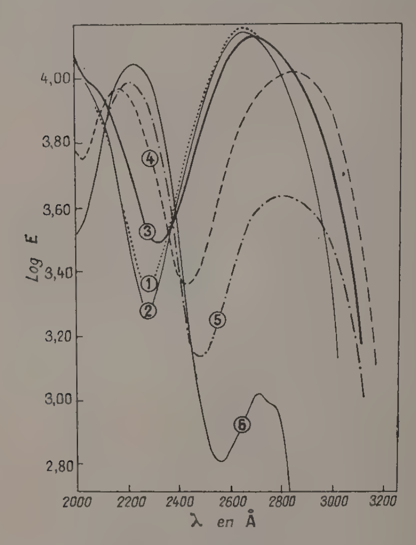


Fig. 4.

Courbe 1 : acide *p*-aminobenzoïque dans l'eau, pH = 7;
« 2 : acide *p*-aminobenzoïque dans l'eau, pH = 11,5;
« 3 : acide *p*-aminobenzoïque dans l'eau, pH = 5,4;
« 4-6 : acide *p*-aminobenzoïque dans l'eau, pH variant de 3,0 à 1,1.

que celui produit par un milieu fortement acide pour l'acide *p*-aminobenzoïque. Dans l'acide salicylique, ce déplacement semble impossible, peut-être par suite de l'existence de la liaison hydrogène entre les groupements voisins —OH et —COOH.

La même remarque est valable pour la molécule d'acide *p*-aminosalicylique, le spectre de ce composé étant également indépendant du pH au-dessus de pH 7 (voir *fig.* 2 : courbes 1 et 2).

Un maximum se développe à 233 m μ dans le spectre de l'acide *p*-aminosalicylique, à partir de l'inflexion à 226 m μ quand le pH s'abaisse. Ceci démontre que l'inflexion est probablement une bande C du type acide salicylique (acide salicylique : bande C à 232 m μ).

Enfin, que signifie la bande fixe à 265 m μ dans le spectre de l'acide *p*-aminosalicylique ? Pour la comparaison, nous avons utilisé le spectre de l'acide *p*-aminobenzoïque (*fig.* 4).

1° La bande C, localisée à 265 m μ (masquant probablement la bande B qui manque ici : effet para du groupement amino) se déplace graduellement vers des longueurs d'onde plus élevées avec une diminution des extinctions. Au-dessous d'un pH d'environ 3,0, le caractère de la bande change : à partir de la bande C, une bande B apparaît à 27,5 m μ.

2° Une nouvelle bande se développe pour des longueurs d'onde plus faibles : une bande C à approximativement 230 m μ due à la conjugaison des groupements COOH et phényle; le spectre résultant ressemble au spectre de l'acide benzoïque.

La perte graduelle du caractère de conjugaison, en même temps que le gain de caractère de bande B, se trouve également pour la bande 265 m μ de l'acide *p*-aminosalicylique; par conséquent nous pouvons en conclure que cette bande est du type conjugaison et qu'elle est affectée par l'influence du groupement amino sur le groupement —COOH en position *p*.

Les courbes 3 et 4 de la figure 1 représentent les spectres d'absorption ultraviolet de l'acide *p*-aminothiosalicylique dans l'eau (pH 7) et en solution alcoolique.

Nous espérons être prochainement en mesure de donner une interprétation satisfaisante de ces spectres aussi, et peut-être sera-t-il possible d'avoir quelques renseignements sur le point que les quatre courbes de cette figure ont en commun à 275 m μ. Nous ne comprenons pas actuellement la signification de ce point, puisque la figure 2 démontre clairement que ce n'est pas un point « isosbestique ».

(3) E. E. Sager, M. R. Schooley, A. S. Carr et S. F. Acree. *J. Research. Bur. Stand.*, 1945, **35**, 521.

UNE ANOMALIE DANS LES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES DE CERTAINS PARA-DI-ALKYL BENZÈNES

Par C. LA LAU,
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
(Pays-Bas).

Introduction. — On pense généralement que les benzènes para-di-substitués ont obligatoirement une bande d'absorption infrarouge unique et intense dans l'intervalle 780-850 cm^{-1} (« région para »), la position de cette bande dépendant de la nature exacte des substituants, et s'attribuant à une vibration « wagging » hors du plan des atomes d'hydrogène aromatiques [1].

Il semble que cette règle de corrélation fort empirique, a été basée, jusqu'à présent, sur une série importante de modèles, mais pas nécessairement tout à fait représentative. Car, dans tous les cas, les substituants R_1 et R_2 semblaient être relativement simples, par exemple, D, F, Cl, Br, I, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$ et $-C(CH_3)_3$, ou quelques-unes de leurs combinaisons.

L'auteur ne connaît pas de données infrarouges se rapportant aux para-di-*n*-alkyl benzènes, et leurs possibilités d'isomérie rotationnelle [2].

Recherches effectuées. — Nous avons donc examiné les spectres d'absorption infrarouge (région du sel de gemme) et les spectres d'absorption ultraviolette des composés A à P inclus, les spectres Raman des composés A, B, D et P et les spectres d'absorption infrarouge (région du bromure de potassium) des composés A et D :

di-*n*-propyl-1.4 benzène (A);
éthyl-1 *n*-butyl-4 benzène (B);
di-*n*-butyl-1.4 benzène (C);
di-*n*-heptyl-1.4 benzène (D);
di-*n*-hexadécyl-1.4 benzène (E);
di-éthyl-1.4 benzène (P).

Discussion qualitative. — Les spectres obtenus ne donnent pas lieu à une discussion détaillée, sauf pour la région infrarouge comprise entre 770 et 850 cm^{-1}. Les courbes, reliant le coefficient d'extinction molaire aux nombres d'ondes par centimètre (pour les composés en solution diluée dans CS_2 à 30° C) sont données par les figures 1 et 2.

Les deux composés extrêmes, E et P, sont réunis dans la figure 1, afin de souligner leur contraste. L'isomérie de chaîne a un effet marqué, illustré par les composés A et B dans la figure 2. Les deux composés présentent plusieurs maxima intenses dans cette région, mais à des positions nettement différentes. Un allongement des substituants *n*-alkyl (*voir* les composés C et D) conduit graduellement à la région d'absorption extrêmement large du composé E.

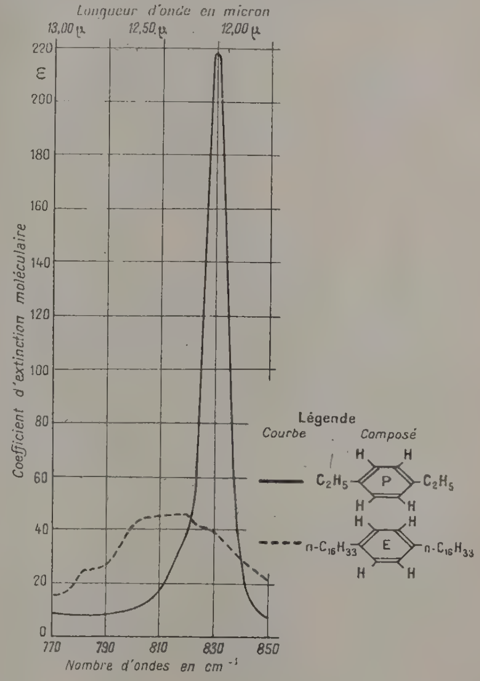


Fig. 1.

Les courbes d'absorption, des composés A à E inclus, suggèrent, pour chaque composé, la coexistence de différents types moléculaires ayant leur maximum para caractéristique à diverses positions dans la « région para ». Pour les hydrocarbures, les positions extrêmes, dans le cas de substituants simples, sont représentées par le para-deutéro-éthyl-benzène et le paraxylène, avec leur maximum unique intense para à 848 et 794 cm^{-1} respectivement.

Les di-*n*-alkyl-1.4 benzènes examinés ont tous une absorption marquée dans la région 770-850 cm^{-1}, qui est plus intense que pour les alkanes normaux homologues ou que pour les mono-*n*-alkyl benzènes.

(1) *Voir*, par exemple, N. B. COLTHUP, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 397; H. L. MC MURRY et VERNON THORNTON, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 318; G. B. B. M. SUTHERLAND, *Faraday Discussion*, 1950, n° 9, 274-281; H. W. THOMPSON, do. 58.
(2) *Voir* par exemple, J. K. BROWN, N. SHEPPARD et D. M. SIMPSON, *Faraday Soc. Discussion*, 1950, n° 9, 261.

Preuve quantitative de la nature de l'absorption dans la région 770-850 cm^{-1}. — L'absorptivité molaire intégrée [3] pour la « région para », entre 770 et 850 cm^{-1}, $\int_{770}^{850} \varepsilon \, d\nu$, semblait être sensiblement constante, vu les variations considérables des courbes ε

Fig. 2.

(*voir* tableau I). On devait s'y attendre si les isomères rotationnels individuels ont seulement une bande « para » unique, avec des positions des maxima variables, mais une absorptivité molaire intégrée sensiblement constante.

TABLEAU I.

Absorption intégrée dans la région para.

Composé.	Nombre d'atomes de C pour R_1	et R_2.	Absorption intégrée totale.	Absorption intégrée corrigée du fond continu.
P	2	2	3 200	2 900
A	3	3	2 800	2 500
B	2	4	2 700	2 400
C	4	4	2 500	2 200
D	7	7	2 500	2 100
E	16	16	2 700	2 100
n-butyl benzène	4	0	~ 300	
n-hexadecyl benzène	16	0	~ 400	

La dernière hypothèse est justifiée par le fait que l'intensité de la bande est essentiellement déterminée par la vibration « wagging » hors du plan des atomes d'hydrogène aromatiques; l'intensité de ce type de vibration est, à son tour, largement conditionnée par l'importance du moment dipolaire permanent des groupements aromatiques C—H qui ne sont pas affectés par la structure précise des substituants *n*-alkyl.

L'absorptivité molaire totale intégrée pour les composés P à E inclus (donnée sur le tableau I) implique inévitablement une absorption générale, qui n'est pas due à la vibration « wagging » para hors du plan. Les absorptivités molaires intégrées, pour le même intervalle du *n*-butyl benzène et du *n*-hexadécyl benzène ont été choisies pour déterminer approximativement cette absorption générale (ou fond continu), qui, incontestablement, augmente avec le poids moléculaire.

Les absorptivités molaires intégrées « corrigées » qui en résultent (et qui sont aussi bien constantes), sont données dans la dernière colonne du tableau.

Spectres « liquide-solide ». — Une preuve supplémentaire de cette interprétation par isomérie rotationnelle est donnée par l'étude du composé E (point de fusion 55°) à l'état liquide et cristallin (voir *fig.* 3).

Le liquide à ~ 70° C environ a une courbe de transmission très plate dans la région para (courbe 3); par une solidification rapide de ce liquide dans la cuve d'absorption, la courbe 2 a été obtenue. La substance cristalline d'origine, conservée pendant plusieurs années à la température ordinaire, montrait (courbe 1) une seule bande intense à la position normalement attendue pour la di-substitution para ! De la multitude d'isomères rotationnels, provoquant la bande large et peu marquée de la substance fondue, seules subsistent quelques formes isomères rotationnelles et quelques structures cristallines distinctes

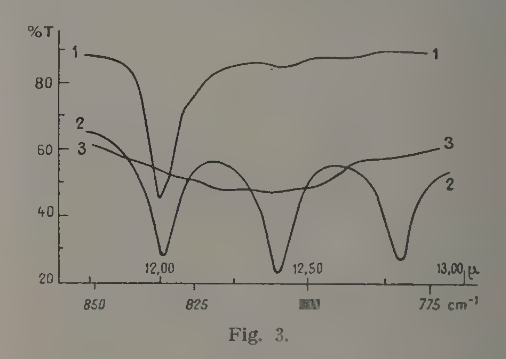


Fig. 3.

dans le processus de solidification, ce qui donne naissance aux bandes nettement séparées. Dans la substance cristalline d'origine, il est probable que la configuration la plus stable avec un isomère rotationnel unique persistait, ce qui donnait naissance à une seule bande d'absorption infrarouge dans la région para.

Conclusion. — Les para-di-*n*-alkyl benzènes présentent une absorption complexe dans la région para caractéristique.

Les phénomènes observés peuvent être interprétés comme étant dus à l'isomérie rotationnelle,

[3] « Absorptivité molaire », coefficient d'extinction moléculaire, ε (concentration en molécules-grammes par litre, longueur de la cuve en centimètres); ν, nombre d'ondes en cm^{-1}.

l'absorption observée étant essentiellement due à la vibration « wagging » hors du plan des atomes d'hydrogène aromatiques.

La situation de la chaîne au voisinage du noyau aromatique est de grande importance comme l'indique ce fait : le para-didodécyl secondaire benzène a une unique bande para à la même position que pour le para-di-isopropyl benzène (résultat inédit) ([4]). L'extrapolation des règles de corrélation n'est pas nécessairement valable, même pour les molécules homologues de taille moyenne. Quand cela est possible, l'extrapolation doit être remplacée par l'interpolation.

Ces recherches peuvent être étendues et inclure les benzènes ortho-di-substitués et méta-di-substitués et un para-méthyl-n-alkyl benzène.

Remerciements. — Nos remerciements vont à M. J. Boekholtz pour la préparation des composés examinés, à M. H. de Ruyter pour l'enregistrement des spectres infrarouges et à la direction du Koninklijke /Shell-Laboratorium, Amsterdam pour l'autorisation de publier ce travail.

([4]) Il se trouve en effet que l'anomalie signalée ne peut se présenter que si les chaînes $-(CH_2)_n-$ commencent au noyau benzénique; aussi le para-n-$C_8H_{17}O-C_6H_4-O$-n-C_8H_{17} montre la bande d'absorption normale, simple et forte à 824 cm^{-1}. Probablement ceci pourra mener vers l'élucidation de l'interaction vibrationnelle qui, bien qu'elle n'ait pas été mentionné explicitement ici, doit être à l'origine des phénomènes étudiés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 625.

LE PONT SOUFRE DOIT-IL ÊTRE CONSIDÉRÉ COMME UN CONDUCTEUR DE CONJUGAISON ?

Par A. MANGINI et R. PASSERINI,
Istituto di Chimica industriale, Università di Bologna (Italie).

On sait que le soufre peut jouer le rôle de donneur d'électrons [form. (I)], et il est cependant désormais admis au moins dans le thiofène qu'il peut aussi accroître sa couche de valence et jouer le rôle d'« accepteur » (II) et de « donneur-accepteur » (III) [1]

$$-\ddot{\underset{..}{S}}- \leftrightarrow \underset{\text{(I)}}{=\overset{+}{\underset{..}{S}}-} \leftrightarrow \underset{\text{(II)}}{=\overset{-}{\ddot{\underset{..}{S}}}-} \leftrightarrow \underset{\text{(III)}}{=\underset{..}{S}=}$$

Cependant, dans le cas des diarylsulfures (IV), la possibilité que le soufre accroisse sa couche de valence suivant une structure limite (V), analogue à (III), n'a pas pu être mise en évidence par notre étude spectroscopique (spectres ultraviolets) [2].

$$\underset{\text{(IV)}}{Ar-\ddot{\underset{..}{S}}-Ar} \leftrightarrow \underset{\text{(V)}}{\overset{+}{\underset{-}{Ar}}=\underset{..}{S}=\overset{-}{\underset{+}{Ar}}}$$

$$\leftrightarrow \underset{\text{(VI)}}{Ar=\ddot{\underset{..}{S}}-Ar}$$

$$\leftrightarrow \underbrace{\overset{-}{Ar}=\overset{+}{\underset{..}{S}}-Ar \leftrightarrow Ar-\overset{+}{\underset{..}{S}}=\overset{-}{Ar}}_{\text{(VII)}}$$

on ne peut même exclure que des structures limites du type (VI) [3] ne contribuent aussi au système mésomère (la contribution principale à la mésomérie du système est au demeurant fournie par la structure (VII) [2]).

Pour les o- et p- nitrodiphénylsulfures (VIII)

$$\underset{\text{(VIII)}}{O_2N-C_6H_4-\ddot{\underset{..}{S}}-C_6H_5} \leftrightarrow \underset{\text{(IX)}}{\overset{-}{O_2}N=C_6H_4=\overset{+}{\underset{..}{S}}-C_6H_5}$$

$$\leftrightarrow \underset{\text{(X)}}{\overset{-}{O_2}N-C_6H_4=\underset{..}{S}=C_6\overset{+}{H_5}}$$

alors que la configuration électronique limite (IX) est spectroscopiquement évidente (U. V.), on n'a pu relever aucun fait qui fasse penser que des structures du type (X) contribuent au système mésomère.

Pour le nitrodiphénylsulfure, par exemple, la bande la plus déplacée vers le rouge ne montre, bien qu'on doive l'attribuer à un système chromophorique comprenant le NO_2, aucun effet bathochrome par rapport au nitro-thio-anisol [2] :

	$O_2N-C_6H_4-S-CH_3$.		$O_2N-C_6H_4-S-C_6H_5$.	
Ortho...	374 mμ,	$\log \varepsilon = 3{,}54$	368 mμ,	$\log \varepsilon = 3{,}65$
Para....	340	4,10	337	4,2

On observerait plutôt une faible rétrocession.

Si nous examinons aussi les o- et p-nitrodiphénylsulfures substitués en para avec des radicaux notoirement conjugables tels que OCH_3, OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, O^-, les modifications du spectre dans l'ultraviolet (bathochromie) par rapport aux nitrosulfures non substitués en para sont assez réduits et de toute façon bien éloignées des valeurs que l'on constate quand il y a conjugaison fonctionnelle effective entre le NO_2 et les radicaux doués d'effet + M (par exemple les nitrobenzols substitués en ortho ou para par les mêmes radicaux).

X en	Nitrodiphénylsulfures substitués par X [4].	Nitrobenzol substitués par X [5].
Ortho...	$\Delta\lambda = +5{,}4$ ($\log \varepsilon = 3{,}65$ à $3{,}67$)	$\Delta\lambda > 100$ mμ
Para....	4,4 ($\log \varepsilon = 4{,}12$ à $4{,}14$)	

C'est pourquoi, dans le cas des nitrodiphénylsulfures substitués en para par les radicaux OR, NX_2, O^- on ne peut pas non plus parler d'une conjugaison

qui relie un phényle à l'autre [4], comme certains auteurs l'ont admis récemment, par exemple pour le 4-nitro-4'-amino-diphénylsulfure, auxquels ils attribuent la structure (XI) [6]

(XI)

D'autre part, on peut observer que l'absence de l'interaction de conjugaison phényle-phényle par l'intermédiaire du soufre dans le diphénylsulfure et ses dérivés peut être en relation avec le fait que les deux phényls ne sont pas coplanaires; c'est pourquoi nous avons étudié les dérivés correspondants du dibenzothiophène, dont la molécule est plane :

2 amino-, 3 amino-dibenzothiophène
2 nitro, 3 nitro »
2 amino, 7 » »
3 » , 6 » »

Les résultats spectroscopiques (pour la bande déplacée vers les grands λ) sont les suivants :

Positions 2.	7.	3.	6.	Max.	Log.	
H	H	H	H........	324	3,41	[7]
NH_2	H	H	H........	315	4,07	[8]
H	NO_2	H	H........	317	4,16	[8]
NH_2	NO_2	H	H........	417	4,03	[8]
H	H	NH_2	H........	346	3,43	[8]
H	H	H	NO_2......	331	3,90	[7]
H	H	NH_2	NO_2......	324	3,89	[8]

Donc, en passant des diphénylsulfures, molécules non planes, aux dibenzothiophènes, molécules planes, on vérifie les règles suivantes :

1° L'effet chromatique dû à la présence simultanée de NH_2 et de NO_2, en para par rapport au pont soufre (positions 3, 6) n'augmente pas (et peut-être même diminue) para rapport à l'amino ou au nitro dérivé;

2° L'effet optique, au contraire, est en règle générale bathochrome et de l'ordre de grandeur de celui produit par une interaction de conjugaison NH_2—NO_2, quand les radicaux amine et azotyle se trouvent en position méta par rapport au pont soufre, c'est-à-dire en para relativement à la liaison C—C des deux noyaux benzéniques.

C'est pourquoi, si l'absence de conjugaison NH_2—NO_2 dans les *o-p'*- et *p-p'*-nitroaminodiphénylsulfures n'est pas en relation avec la non-coplanarité des deux noyaux phényle, il n'en est pas moins vrai que, au moins du point de vue spectroscopique, les faits obligent à admettre qu'on ne peut parler de soufre « conducteur de conjugaison », ni dans les diphénylsulfures, ni dans les dibenzothiophènes. Ce qui ne veut pas tout à fait dire que le soufre de ces composés soit incapable de liaison [suivant une configuration du type (VII), que nous avons déjà constatée principalement dans les diphénylsulfures et, d'une façon analogue, dans les dibenzothiophènes] ou qu'il ne peut étendre sa couche de valence suivant une configuration du type (II) (VI pour les diphénylsulfures, et d'un type analogue pour les dibenzothiophènes) ou dans le cas des sulfones [9].

Nous étendrons dans une autre publication ces résultats à d'autres cas.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Shomaker et Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769.
[2] Mangini A., Passerini R. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1168.
[3] Mangini A, Passerini R. et Serra S., *Gazz. Chim. Ital.*, 1953.
[4] Mangini A. et Passerini R. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1168; *Rend. Accad. Lincei*, 1951, **11**, 370; Mangini A., Passerini R. et Leandri G. — *Boll. Sci. fac. Chim. ind.*, 1951, **9**, 92.
[5] *Voir* par exemple, Doub L. et Vandenbelt J. H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2714; *Ibid.*, 1949, **71**, 2414.
[6] Szmant S. et Mc Intosh. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4356.
[7] Sawicki E. et Ray F. E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4120; et aussi nos propres travaux.
[8] Résultats obtenus dans nos recherches.
[9] Leandri G., Mangini A. et Passerini R. — Absorption ultraviolette et propriété chromophorique de certains diarylsulfones (note V sur les composés organiques sulfurés). *Gazz. Chim. Ital.*, 1953.

L'INFLUENCE DU SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE DE NITROSTILBÈNES SUBSTITUÉS

Par E. LIPPERT.
Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule,
Stuttgart (Allemagne).

L'influence du solvant, sur les spectres électroniques de colorants organiques, a été examinée dans de nombreux cas. Lorsqu'on passe d'une solution dans le cyclohexane à une solution dans la pyridine, le maximum d'absorption de plus grande longueur d'onde se déplace, en général, vers le rouge, le déplacement restant inférieur à 2 000 cm^{-1}

$$\Delta\nu_A < 2\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette modification de la couleur d'absorption est accompagnée d'une modification analogue de la couleur de fluorescence. Ce déplacement du spectre de fluorescence est, en général, du même ordre que celui du spectre d'absorption :

$$\Delta\nu_F \simeq \Delta\nu_A.$$

Mais quelques colorants présentent, par rapport à ces règles, des écarts remarquables, que nous allons examiner dans ce travail et dans des études ultérieures. Depuis le début du siècle, on connaît des colorants dont la couleur de fluorescence est plus fortement altérée que le prévoit le déplacement du maximum d'absorption. La couleur de fluorescence du *p*-nitro-*p'*-diméthylaminostilbène varie du bleu (solution dans le cyclohexane) à l'infrarouge (solution dans la pyridine). Dans ce dernier solvant, le quantum d'énergie lumineuse réémis n'est que la moitié du quantum absorbé.

Mesures. — L'étude des spectres d'absorption a été faite avec les spectrophotomètres connus de Beckman et de Zeiss-Opton, alors que les spectres de fluorescence ont été observés et photographiés à l'aide d'un spectromètre suivi de photomultiplicateur, amplificateur et oscilloscope. Une séparation chromatographique des *p*-nitro-*p'*-diméthylaminostilbènes *cis* et *trans* montre que la proportion des molécules *cis* n'est que de quelques pour-cent, que ces molécules ne fluorescent pas et que leur bande d'absorption de grande longueur d'onde ressemble à celle des molécules *trans*, mais que son intensité est plus faible d'un facteur de l'ordre de 1/3 et que sa fréquence est déplacée vers les valeurs un peu plus élevées. Il en résulte que les spectres d'absorption et de fluorescence observés peuvent être attribués aux molécules *trans*.

Pour toutes les mesures d'absorption et de fluorescence, l'épaisseur de la couche, dans une cuve de verre, était de 1 cm et la concentration de tous les colorants de l'ordre de $2{,}7.10^{-5}$ mole/l. Pour de si faibles concentrations, on peut assurer que l'association moléculaire et l'extinction de la fluorescence par effet de concentration ne jouent aucun rôle.

Résultats. — Comme exemple des résultats obtenus, la figure 1 montre l'influence du solvant sur les fréquences des maxima d'absorption et de

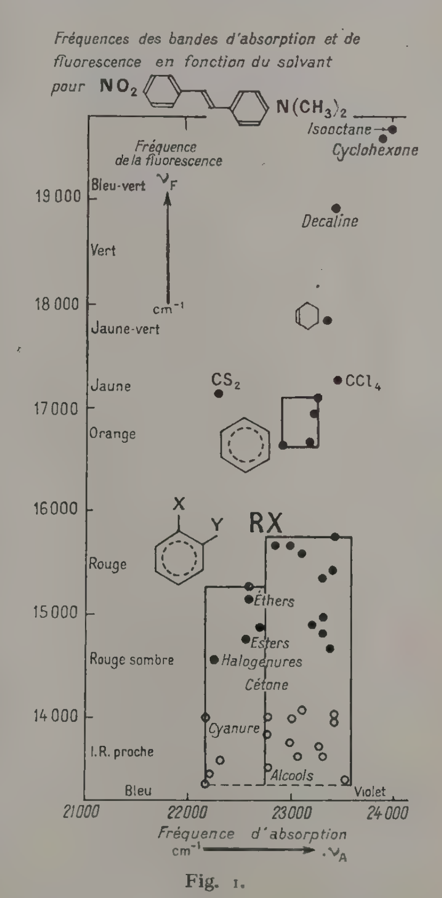


Fig. 1.

fluorescence du *p*-nitro-*p'*-diméthylaminostilbène. Dans ce diagramme, les spectres d'absorption et de fluorescence, pour chaque solvant, fournissent un point représentatif. Ainsi, dans CCl_4, le colorant absorbe vers 23 400 cm^{-1}, et il fluoresce à 17 300 cm^{-1}. L'échelle est la même sur l'abscisse et sur l'or-

donnée. L'absorption passe de 24 000 (violet) dans le cyclohexane à 22 000 (bleu) dans la pyridine. Ceci correspond au déplacement normal qui n'excède pas 2 000 cm^{-1}. Les maxima des bandes de fluorescence dans l'infrarouge n'ont pas pu être pointés avec précision, à cause de la diminution de sensibilité du photomultiplicateur vers les grandes longueurs d'onde. Les variations réelles sont probablement sous-estimées et le déplacement doit avoir lieu jusque vers 10 000 cm^{-1}. Les positions des cercles « creux » au-dessous de 14 000 cm^{-1} sont donc incertaines. Les solvants employés dans ce diagramme peuvent être divisés essentiellement en quatre groupes :

1° carbures d'hydrogène saturés;
2° carbures d'hydrogène aromatiques;
3° carbures aromatiques substitués;
4° composés substitués non aromatiques.

Les composés substitués (groupes 3° et 4°), au lieu d'être rangés d'après la nature du radical hydrocarboné, peuvent être classés encore d'après la nature des substituants en étheroxydes, esters, halogénures, cétones, cyanures, alcools. Un certain nombre de solvants n'apparaissent pas dans ce tableau, parce qu'ils éteignent la fluorescence. En tout nous avons examiné l'effet de 65 solvants différents.

Les mesures que nous avons faites indiquent que, pour les 14 colorants examinés jusqu'à présent, les diagrammes obtenus sont analogues. Seules les échelles de fréquence portées en abscisse et en ordonnée diffèrent d'un colorant à l'autre. Ceci est vrai, en particulier, pour les deux autres nitrostilbènes étudiés, le *p*-nitro-*p'* méthoxystilbène et le *p*-nitro-*p'* méthylstilbène.

Discussion. — Les résultats mentionnés font surgir deux questions :

1° Quelle est la propriété moléculaire du colorant responsable du déplacement de fréquence exceptionnellement élevée de la bande de fluorescence par le solvant ?

2° Quelle est la propriété du solvant qui conditionne ce déplacement et qui permet de ranger les solvants dans un ordre déterminé ?

En ce qui concerne la première question, il faut remarquer que tous les colorants examinés ont en commun la particularité structurale suivante : un squelette hydrocarboné, contenant des doubles liaisons conjuguées, porte deux substituants, d'un côté un donneur d'électrons, de l'autre côté un accepteur d'électrons, ce qui rend possible une structure polaire de résonance d'après le schéma suivant :

La propriété de donneur-accepteur des substituants conditionne le caractère de colorant de ces composés [4]. La mécanique ondulatoire montre que, pour des raisons énergétiques, la structure polaire de résonance est plus prononcée dans l'état excité que dans l'état fondamental [5]. Le moment dipolaire est plus grand dans l'état excité que dans l'état fondamental. Une grande constante diélectrique du solvant favorisera encore la formation d'un grand moment dipolaire. Ceci veut dire que l'énergie d'interaction mutuelle est augmentée. Il en résulte un abaissement de l'état énergétique excité et, par suite, un déplacement de la bande de fluorescence vers le rouge.

Il est intéressant de mentionner qu'il existe certainement des colorants où la structure polaire de résonance est plus prononcée à l'état fondamental. La couleur d'absorption de ces colorants devrait varier fortement avec la nature du solvant. Brooker [6] a constaté un tel effet chez quelques cyanines. Mais, dans ce cas, la couleur de fluorescence devrait dépendre peu du solvant. Le premier colorant de cette classe, que nous avons examiné, présente, en effet, une fluorescence située toujours dans le vert :

En ce qui concerne la deuxième question, il faut remarquer que le déplacement de la bande de fluorescence vers le rouge est un effet de l'orientation statistique, et n'est pas dû à la formation d'un complexe entre une molécule du colorant et une molécule du solvant. Ceci résulte du comportement de la fluorescence dans des solvants mixtes : dans tous les mélanges de solvants étudiés jusqu'à présent, la bande de fluorescence subit un déplacement continu en fonction du rapport de concentration des deux solvants. La bande reste fine. On n'observe pas de bandes partielles, dont l'intensité augmente et diminue, pas de point « isosbestique ».

En partant d'une solution benzénique pure, et en ajoutant peu à peu du méthanol, on obtient, pour un rapport de concentration de $\frac{1}{2}$, déjà pratiquement la bande de fluorescence de l'alcool pur. Les molécules d'alcool ne sont donc pas uniformément réparties dans le mélange. Elles se concentrent autour des molécules de colorants et forment des « essaims » ou des « cages ».

Cette relation, entre le déplacement de la bande de fluorescence et le groupement des molécules de solvant, est corroborée par l'influence de la température sur la couleur de fluorescence : lorsqu'on augmente la température, la fluorescence se déplace vers le bleu.

Ceci conduit à supposer que le fort abaissement de l'état énergétique excité doit être attribué essentiellement à des forces d'échange dipole-dipole, c'est-à-dire à la « polarisation d'orientation » du solvant. Le fort déplacement de la fluorescence vers le rouge dans des solvants polaires n'est donc pas dû à la formation d'associations moléculaires entre solvant et colorant à l'aide de liaisons hydrogène ou de liaisons analogues. Naturellement de telles liaisons peuvent exister, mais elles doivent se manifester

plutôt par le déplacement normal du maximum d'absorption.

Une molécule excitée de colorant a une durée de vie d'environ 10^{-9} s avant l'émission de fluorescence [8]. Une telle durée est d'un ordre de grandeur très supérieur au temps de relaxation des liquides polaires. La polarisation d'orientation du solvant peut donc se manifester complètement.

La figure 1 montre déjà que le déplacement vers le rouge de la bande d'absorption croît lorsque l'indice de réfraction du solvant croît, il dépend donc de la partie de la constante diélectrique, due à la polarisation induite, dont l'inertie est négligeable. Cet effet est dû lui aussi, sans doute pour la plus grande part, à des forces de dispersion, dont l'intensité dépend essentiellement des domaines d'absorption intense de grande longueur d'onde.

Mais la figure 2 montre également que la relation entre déplacement de fréquence et constante diélectrique du solvant n'est pas simple, et qu'il est nécessaire de discuter d'une façon détaillée l'influence de chaque solvant et de chaque classe de solvants sur les niveaux électroniques des molécules de colorant dans chaque cas particulier.

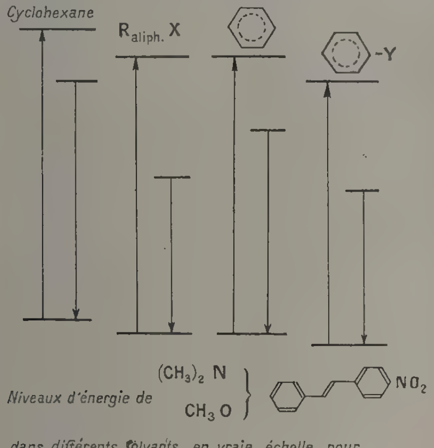


Fig. 2.

La figure 2 résume, d'une manière concrète, les résultats obtenus pour le colorant étudié. L'abaissement du niveau excité observé dans le cyclohexane résulte du couplage entre niveaux électroniques et vibrations de la molécule et correspond au décalage normal entre la fluorescence et l'absorption, conformément à la règle de Stokes.

En passant à des composés aliphatiques substitués, par exemple au méthanol comme solvant, la fréquence d'absorption se trouve diminuée, et cette diminution résulte d'un abaissement du niveau excité, mais cet abaissement est plus grand pour la fréquence de fluorescence à cause de l'intervention de la polarisation d'orientation (comme il s'agit ici, en accord avec les règles de Platt, d'une transition $\pi - \pi$, le niveau fondamental est probablement légèrement rehaussé. Ici, il a été placé arbitrairement à la même hauteur que le niveau fondamental d'absorption).

Dans le benzène, les niveaux sont abaissés par rapport au cyclohexane par un déplacement caractéristique des forces de dispersion; mais les composés aromatiques substitués, par exemple le cyanure de benzyle, produisent une diminution complémentaire des deux niveaux, ainsi que la diminution retardée du niveau excité. A cause des forces de dispersion toujours présentes, l'effet de déplacement est ici moins prononcé qu'entre le cyclohexane et les dérivés aliphatiques correspondants. La position relative des niveaux correspond à l'échelle vraie aussi bien pour le nitrostilbène substitué en *p*-diméthylamino que pour celui substitué en *p*-méthoxy-*p'*-nitrostilbène.

Dans chaque cas, la variation de la différence entre la fréquence d'absorption et la fréquence de fluorescence apparaît comme une mesure des énergies d'interaction mutuelle entre la molécule excitée du colorant et le solvant. Elle indique de combien la structure polaire de résonance de l'état excité est influencée par le solvant.

Une discussion détaillée sera donnée dans des publications plus étendues [7]. Nous projetons de faire aussi des mesures de moments dipolaires, en liaison avec la question dela contribution de la structure polaire de résonance à la répartition électronique dans la molécule, et nous espérons ainsi faciliter une étude quantitative du problème.

L'auteur doit des remerciements au Professeur Förster pour ses suggestions stimulantes au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KEHRMANN S. Z. B. et MESSINGER. — *Ber.*, 1892, **25** *a*, 898.
KAUFFMANN et BEISSWENGER. — *Z. Phys. Chem.*, 1904, **50**, 350.
[2] MC CONNALL S. Z. B. H. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 700.
UNGNADE H. E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 432.
[3] LEWIS, LIPKIN et NAGEL. — *Ibid.*, 1940, **62**, 2973.
[4] WIZINGER R. — Organische Farbstoffe, Bonn 1953.
[5] FORSTER Th. — *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 548.
[6] BROOKER L. G. S. et al. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5350.
[7] Sous presse aux *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge.
[8] M. Schmillen, de l'Institut de Physique de Giessen, a eu la bonté de mesurer les durées de vie d'états excités dans quelques solvants. Elles se situent entre 1 et 3.10^{-9} s.

COURBES DE COULEUR CARACTÉRISTIQUES DES POUDRES

Par G. KORTUM,

Physikalisch Chemisches Institut
Université de Tübingen (Allemagne).

Les spectrophotomètres photoélectriques modernes (Beckman, Unicam, Zeiss, etc.) sont munis aujourd'hui de dispositifs accessoires de série destinés à la mesure de la « Réflexion diffuse par les poudres ». En général,

Dispositif expérimental aux basses températures.
(Coupe verticale)
Fente
Secteur
Source
Air sec
Échantillon en poudre
Air liquide

Fig. 1.

on se borne, dans l'application pratique de la méthode, à donner le pourcentage réfléchi par le corps étudié dans le spectre visible par exemple, par rapport à un étalon non absorbant. Ce n'est que récemment que l'on a entrepris des recherches quantitatives systématiques [1] à [5] sur l'influence de la grosseur du grain et de l'absorption totale de la poudre. L'emploi de la méthode, pour déduire quantitativement le spectre d'absorption d'un corps solide à partir de la réflexion d'un rayonnement continu par une poudre cristalline, dépend des grandeurs relatives des rayonnements réfléchis « régulier » et « diffus » qui tombent sur le récepteur. Par « réflexion régulière », il faut entendre la réflexion spéculaire unique sur une surface plane, dans laquelle le rayonnement incident parvient directement au récepteur. Par contre « réflexion diffuse » signifie que le rayonnement pénètre dans les couches profondes de la poudre, c'est-à-dire traverse un ou plusieurs cristallites et revient à la surface et sur le récepteur après des diffusions multiples à l'intérieur de la couche.

Le rayonnement réfléchi par une poudre cristalline contient évidemment un mélange de rayonnement régulier et diffus, dont les proportions dépendent non seulement de la grandeur du coefficient d'absorption (que déterminent les formules de Fresnel) mais encore de la grosseur du grain de la poudre. Si l'on veut obtenir le spectre d'absorption vrai d'une telle poudre par des mesures de réflexion il faut diminuer le plus possible la fraction du rayonnement régulièrement réfléchi. On n'y parvient jamais complètement, mais on y arrive dans une large mesure en pulvérisant assez finement le corps.

La pulvérisation ordinaire au mortier d'agate ne produit pas la plus grande finesse de grains possible. Il existe un autre procédé, qui n'est d'ailleurs applicable qu'aux corps solubles, et qui surpasse de loin toutes les méthodes de pulvérisation mécaniques : c'est la lyophylisation. Elle consiste à dissoudre le corps à diviser dans un solvant convenable, à solidifier rapidement la solution avec un mélange CO_2 + acétone ou de l'air liquide et à sublimer avec précaution le solvant dans le vide. On obtient ainsi, suivant la vitesse de congélation et la concentration de la solution des tailles de grains de quelques dizaines de microns et au-dessous. Pour la pulvérisation mécanique, le plus commode est d'utiliser un « vibrateur » sur le principe indiqué par von Ardenne [6]. On obtient en général rapidement des grosseurs de grains inférieurs à 1 μ.

Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 1. La source est, par exemple, une lampe au xénon à haute pression [7]. Les échantillons de poudre se

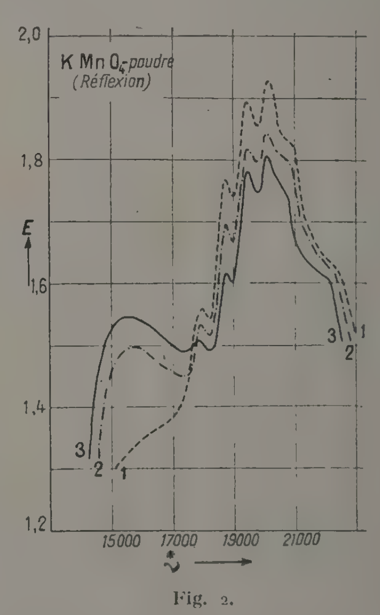


Fig. 2.

trouvent dans une cavité creusée dans un bloc métallique plongé dans un thermostat. L'échantillon de comparaison est SO_4Ba fraîchement précipité. On forme sur la fente du spectrographe l'image de la sur-

face de la poudre. Les mesures se font par photographie ou par un multiplicateur d'électrons.

Les formules de Fresnel montrent que la fraction du rayonnement régulièrement réfléchi croît en même temps que le coefficient d'absorption et peut fausser le spectre d'absorption. Pour le vérifier, on a étudié de plus près le MnO_4K, fortement absorbant, et les cristaux mixtes qu'il forme avec ClO_4K incolore. On a fait varier systématiquement la composition des cristaux mixtes, la grosseur du grain de la poudre et la température. Comme on possède des mesures soignées sur l'absorption par transmission aussi bien de MnO_4K que des cristaux mixtes, on pouvait comparer les deux méthodes.

La figure 2 montre le spectre de réflexion de MnO_4K pur, pour trois diamètres moyens de grains (1, 20 et 50 μ).

L'extinction dans la bande principale croît lorsque la grosseur de grains décroît, en même temps que s'aplatit la bande secondaire de grande longueur d'onde, qui correspond à une autre transition électronique. Un cristal mixte, contenant 0,17 pour 100 de molécules de MnO_4K, montre, même dans la bande principale, une décroissance du coefficient d'extinction avec la diminution de la grosseur des grains (*fig.* 3). Ces comportements inverses peuvent s'expliquer parce que, pour MnO_4K pur, la grandeur du coefficient d'absorption dans la bande principale et, par suite, l'exaltation du facteur de réflexion donne une grande importance relative à la fraction réfléchie du rayonnement. Lorsque la grandeur des cristaux diminue, cette fraction devient plus petite, de sorte que le spectre s'approche du véritable spectre d'absorption auquel on doit s'attendre pour une réflexion diffuse pure. L'absorption totale des cristaux mixtes étant plus faibles, il apparaît un phénomène bien connu chez les corps colorés : la pulvérisation rend la couleur plus claire, parce que la lumière traverse des épaisseurs plus petites, avant de revenir par diffusion à la surface, et, sur le récepteur, l'épaisseur moyenne de couche traversée diminue en même temps que la taille des cristaux. Pour une absorption totale faible, cet effet l'emporte de beaucoup sur celui de la réflexion

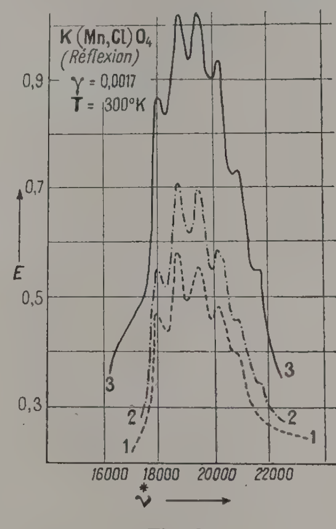


Fig. 3.

régulière qui est peu intense, de sorte que l'absorption mesurée décroît en même temps que la grosseur des grains.

Pour comparer les spectres de réflexion et de transmission, on a répété les mesures sur les cristaux mixtes MnO_4K, ClO_4K, à la température de l'air liquide où l'on possède des mesures très soignées

Tableau I.

Spectre d'absorption de $K(Mn, Cl)O_4$ *à* $T = 83\,°K$.

1. *Spectre par transmission* (K. Schnetzler).

	Maxima principaux.												
Coefficient d'absorption k	14,5		22,4		20,1		14,1		7,7		4,15		–
$\overset{*}{\nu}$ (cm^{-1})	18 056		18 821		19 594		20 359		21 112		21 890		22 650
$\Delta\overset{*}{\nu}$ (cm^{-1})		765		773		765		753		780		760	

Moyenne : $\Delta\overset{*}{\nu} = 766$ (cm^{-1}).

2. *Spectres par réflexion.*

E pour 0,17 Mol pour 100	1,27		1,45		1,41		1,27		1,05		0,82		
$\overset{*}{\nu}$ (cm^{-1}) : $\nu_{KMnO_4} = 0{,}17$ Mol pour 100	18 040		18 800		19 570		20 340		21 100		21 880		–
$\nu_{KMnO_4} = 0{,}17$ Mol »	–		–		–		–		21 120		21 880		22 640
$\nu_{KMnO_4} = 1{,}53$ Mol »	18 040		18 800		19 570		20 340		21 100		–		–
Moyenne	18 040		18 800		19 570		20 340		21 107		21 880		22 640
		760		770		770		767		773		760	

Moyenne : $\Delta\overset{*}{\nu} = 766$ (cm^{-1})

Incertitude moyenne sur $\overset{*}{\nu}$ (K. Schnetzler) = 19 cm^{-1}.
» » $\overset{*}{\nu}$ (Réflexion) = 15 cm^{-1}.

par transmission de Schnetzler [8]. La résolution et la finesse accrues des bandes se prêtent particulièrement bien à une telle comparaison.

Les sept maxima principaux observés en transmission apparaissent également par réflexion. Comme le montre le tableau I, leurs nombres d'onde coïncident dans les deux spectres aux erreurs d'expérience près. Le tableau I contient aussi les valeurs du coefficient d'absorption k (défini par $I = I_0 e^{-kd}$) pour les maxima principaux en question et les valeurs de l'extinction T pour les maxima principaux du spectre de réflexion. Les valeurs de k sont déterminées avec une bonne précision, car les pertes par réflexion à la surface des cristaux ont été éliminées par le procédé de Schachtschabel [11].

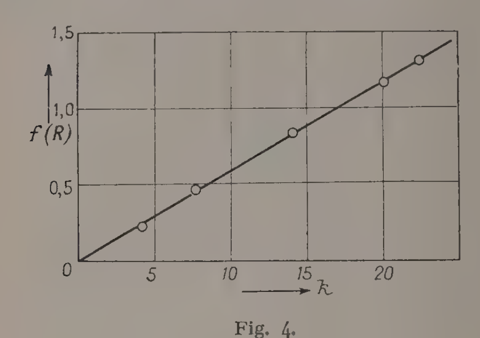


Fig. 4.

L'application de la théorie développée par Schuster [12] pour la réflexion diffuse et l'absorption de couches diffusantes conduit à la relation suivante, entre facteur de réflexion R (rapport des intensités réfléchies par l'échantillon et par l'étalon) et le coefficient d'absorption k :

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = f(R) = \frac{k}{s},$$

où s est le coefficient de diffusion moyen qui dépend de la grosseur du grain, mais non de la longueur d'onde. $f(R)$ doit donc être une fonction linéaire du coefficient k mesuré par transmission. Comme le montre la figure 4, cette relation est bien vérifiée pour les cristaux mixtes ClO_4K, MnO_4K. Une série de mesures sur d'autres corps [5] conduit à penser que cette relation a une portée plus générale, en supposant toujours que l'absorption totale et la taille des grains sont suffisamment petites pour que l'on puisse négliger la réflexion régulière dans la limite de précision des mesures. Comme d'après la loi de Beer, $k = \varepsilon c$ où ε est le coefficient d'extinction molaire et c la concentration en mole par litre, la relation précédente peut s'écrire

$$\log f(R) = \log \varepsilon + \log c + \text{const.}$$

log $f(R)$, en fonction de la longueur d'onde, est la *courbe de couleur caractéristique* du corps étudié. Une translation de l'axe des ordonnées la fait coïncider avec la courbe d'absorption vraie. De cette manière, l'étude des spectres de réflexion peut remplacer complètement celle des spectres d'absorption.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kortüm Vgl. G. et Kortüm-Seiler M. — *Z. Naturf.*, 1947, **2** *a*, 652.
[2] Johnson P. D. et Studer F. J. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 121.
[3] Simon J. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 336 et 730.
[4] Kortüm G. et Schöttler H. — *Z. Elektroch.*, 1953, **57**, 353.
[5] Kortüm G. et Haug P. — *Z. Naturf.*, 1953, **8a**, 372.
[6] Ardenne M. — *Angew. Chemie*, 1941, **54**, 144; *Kolloidz.* 1940, **93**, 158.
[7] Schulz P. — *Z. Naturf.*, 1947, **2a**, 583; *Ann. Physik.*, 1947, **1**, 95.
[8] Schnetzler K. — *Z. physik. Chem.* (B), 1931, **14**, 241.
[9] Teltow I. — *Z. physik. Chem.* (B), 1938, **40**, 397.
[10] Teltow I. — *Z. physik. Chem.* (B), 1939, **43**, 198.
[11] Schachtschabel K. — *Ann. Physik*, 1926, **81**, 929.
[12] Schuster A. — *Astroph. J.*, 1905, **21**, 1.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 633.

SUR LES FRÉQUENCES DE VALENCE —N=O DANS LES COMPOSÉS NITROSO

Par W. LÜTTKE,

Physikalisch-Chemisches Institut,
Université de Fribourg-en-Brisgau (Allemagne).

Il est bien connu depuis longtemps que la plupart des composés nitroso, répondant à la formule générale R—N=O, se présentent sous forme de cristaux incolores, dans lesquels existent des molécules doubles. A l'état de vapeur, de liquide et de solution, ils sont, par contre, intensément colorés en bleu ou vert et contiennent principalement ou exclusivement des molécules monomères.

Dans l'étude de ce phénomène par spectroscopie infrarouge, que nous avons entreprise depuis quelque temps à Fribourg, il est d'abord indispensable de localiser avec certitude la fréquence de valence NO. Pour le groupe nitroso, comme pour bien d'autres groupements fonctionnels, on peut s'attendre à la présence d'une fréquence caractéristique. Tandis que la plupart des fréquences caractéristiques d'un groupement fonctionnel sont bien connues, ce n'est pas encore le cas pour la fréquence N—O des composés nitroso. On ne rencontre que peu de renseignements dans la littérature; c'est ainsi que Colthup [1] situe la fréquence de la double liaison N=O des composés nitroso dans le domaine 1320 à 1420 cm^{-1}, que Sheppard [2] trouva une bande des composés azoxyaliphatiques vers 1495-1505 cm^{-1}. C'est par la spectrographie Raman, en particulier dans les travaux de Kohlrausch [3], Goubeau [4] et de leurs collaborateurs, que cette liaison a été étudiée de la façon la plus précise. Nous mentionnerons seulement, dans la longue liste de ces expériences, la fréquence NO des esters de l'acide nitrique, à 1650 cm^{-1} environ et celle de la β-nitroso-isopropylacétone vers 1611 cm^{-1}. Ces quelques nombres montrent déjà que la fréquence N=O absorbe apparemment dans un large domaine de fréquences.

Une identification plus certaine de la fréquence NO pour les composés nitroso est possible de trois manières différentes, à savoir :

1° En suivant spectroscopiquement l'évolution de l'oxydation thermique du nitrosobenzène, qui peut être étudiée sur la vapeur ou sur le liquide;

2° En enregistrant les spectres des composés nitroso aliphatiques purs, qui ne contiennent pas de doubles liaisons autres que celle du groupe N=O;

3° En observant les changements du spectre du nitrosobenzène quand on passe du monomère dans la vapeur, le produit fondu ou la solution, au dimère dans le cristal.

On va rendre compte ici du résultat de ces expériences et, en premier lieu, de ceux de l'oxydation thermique du nitrosobenzène. Depuis le travail de E. Bamberger [5] au début de ce siècle, on sait que le nitrosobenzène est facile à oxyder et à décomposer, en donnant un grand nombre de composés, en particulier du nitrobenzène et de l'azoxybenzène. Il semble logique d'envisager en premier lieu la réaction brute :

$$2R—N=O + O_2 = 2R.NO_2$$

sans faire aucune hypothèse particulière sur son mécanisme,

L'oxygène doit agir directement sur le groupe nitroso pour l'oxyder et, par suite, la bande nitroso doit disparaître pour faire place aux deux bandes connues du groupe nitro à 1350 et 1525 cm^{-1}. Les bandes caractéristiques du reste de la molécule, ici celles du noyau benzénique, doivent être inchangées en première approximation.

On doit s'attendre à des résultats particulièrement clairs en phase gazeuse, car l'action des forces intermoléculaires ne se fait pratiquement plus sentir,

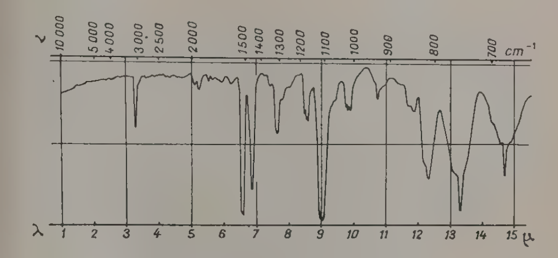


Fig. 1. — Spectre infrarouge de la vapeur de nitrosobenzène (saturée, t = 85° C; épaisseur, 9 cm).

non plus qu'un reste possible de dimérisation. C'est donc, en premier lieu, sur la vapeur de nitrosobenzène qu'on a fait des expériences en utilisant la cuve chauffante réalisée à l'Institut de Fribourg par M. E. Funck.

Si l'on rince soigneusement cette cuve avec un courant d'azote, avant le début de la mesure, mais après remplissage avec le nitrosobenzène, on chauffe la cuve à 85°, on obtient le spectre de la vapeur de nitrosobenzène, représenté sur la figure 1. Si on laisse, au bout d'un certain temps, rentrer un peu d'air dans la cuve, on observe un changement progressif du spectre. Après passage par un état intermédiaire (*fig.* 2), on obtient un état final (*fig.* 3), atteint au bout de 7 h. Si l'on compare le dernier spectre et celui du nitrobenzène pur (*fig.* 4), on reconnaît une nette ressemblance prouvant, qu'en effet, c'est principalement du nitrobenzène qui s'est formé. Si l'on examine ces spectres, du point de vue des bandes qui sont présentes dans le nitrosobenzène, mais ont disparu dans le produit final, on en déduit

que ces bandes (*fig.* 1) sont principalement situées vers 1517, 1108 et 810 cm^{-1}.

Un résultat tout à fait analogue est fourni par

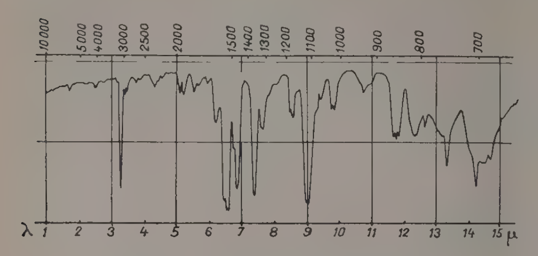


Fig. 2. — Oxydation thermique de la vapeur de nitrosobenzène (état intermédiaire au bout de 3 h).

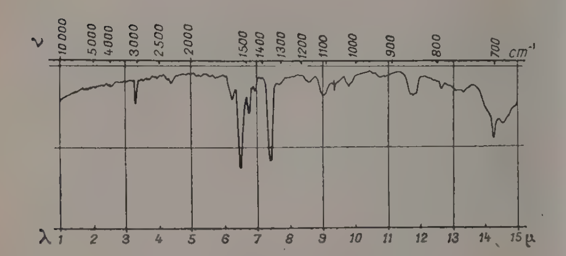


Fig. 3. — Oxydation thermique de la vapeur de nitrosobenzène (état final au bout de 6 h).

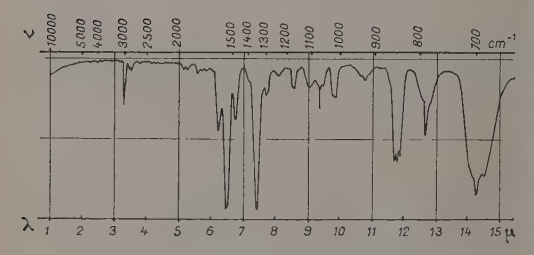


Fig. 4. — Spectre infrarouge de la vapeur de nitrosobenzène.

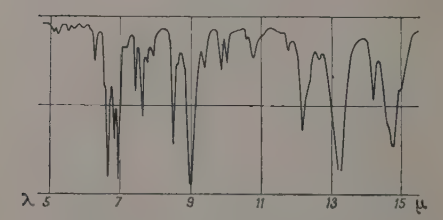


Fig. 5. — Spectre infrarouge du nitrosobenzène à l'état fondu.

l'expérience de l'oxydation du nitrosobenzène à l'état fondu (*fig.* 5). Déjà, par fusion du produit pur, intervient une légère oxydation de sorte qu'on reconnaît, dès le spectre de départ, les bandes du groupe nitro, quoique avec une faible intensité. Si l'on maintient la cuve assez longtemps dans un petit four vers 70-80° C, on observe de nouveaux changements caractéristiques dans le spectre (voir *fig.* 6, *a* et *b*); en particulier disparaissent les deux fortes bandes du nitrosobenzène à 1506 et 1108 cm^{-1}, tandis que la bande du groupe nitro augmente progressivement d'intensité. Ainsi qu'on le voit en étudiant de près le spectre final (*fig.* 6 *b*), c'est en fin de compte le nitrobenzène qui domine, accompagné d'ailleurs par l'azoxybenzène.

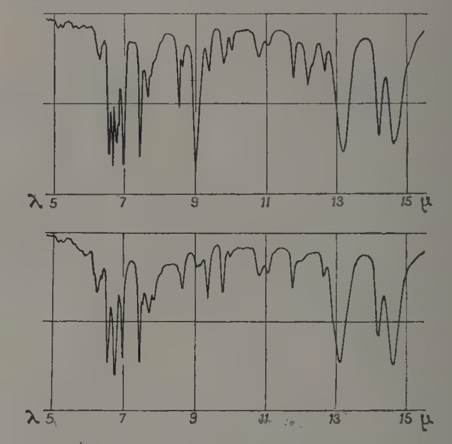


Fig. 6 *a* et *b*. — Décomposition thermique du nitrosobenzène à l'état fondu.

Ces expériences permettent donc d'attribuer à la vibration de valence de la liaison N=O, celle qui est modifiée par oxydation, la bande de plus haute fréquence intense, qui se trouve à 1517 cm^{-1} dans la vapeur et à 1506 cm^{-1} dans le liquide.

Très intéressante également se révèle la bande la plus forte à 1108 cm^{-1}, qui disparaît également par oxydation; elle devrait être attribuée à une fréquence du noyau benzénique, qui serait fortement couplée avec les oscillations du groupe nitroso. Des bandes analogues existent dans les molécules du benzaldéhyde, isoélectronique avec le nitrosobenzène (vers 1196 cm^{-1}) et du styrolène (vers 1155 cm^{-1}).

Comme exemple de composés nitroso uniquement aliphatiques, on a étudié le nitrosochlorure de bicyclohexylidène (I) (que je dois à l'amabilité de M. Laber de Karlsruhe) et le chloro-2 nitroso-2 propane (II).

(I)

(II)

Dans ces deux composés, on peut identifier la bande

nitroso, sans difficulté, car il n'y a pas d'autres doubles liaisons dans la molécule. Il ne peut s'agir que de la fréquence la plus élevée de ce domaine moyen; elle est située à 1555 cm^{-1} pour le composé (I) et à 1585 cm^{-1} pour (II). On doit mentionner que le corps (I) est un composé nitroso dans lequel le dimère ne peut se former, par empêchement stérique. Il se présente exclusivement déjà à l'état solide, sous forme monomère et a été étudié au moyen de la méthode de formation de plaques de BrK développée par U. Schiedt [5] et M. M. Stimson [6]. Le chloro-2 nitroso-2 propane donne, on le sait, un liquide d'un bleu intense et se présente également à l'état de monomère, il a été étudié, tant à l'état de vapeur qu'à l'état liquide. Dans le spectre du liquide, mais non dans celui de la vapeur, on a observé un dédoublement de la bande NO en deux composantes d'intensités à peu près égales, qui ne peuvent provenir d'une résonance de Fermi, mais bien plutôt d'une isomérie de rotation du groupe nitroso. On se propose d'étudier cet effet de plus près par la suite.

On peut s'attendre ici à une perturbation particulièrement importante de la fréquence N=O—, en passant du monomère (gaz, produit fondu ou solution) au dimère (cristal). En se basant sur d'autres faits expérimentaux (par exemple l'association des composés hydroxylés par des liaisons hydrogène), on peut prévoir par association dans le nitrosobenzène, un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes de la fréquence de valence N=O. La comparaison des spectres du nitrosobenzène cristallisé (*fig.* 7) et fondu (*fig.* 5) montre, qu'effectivement, la fréquence N=O

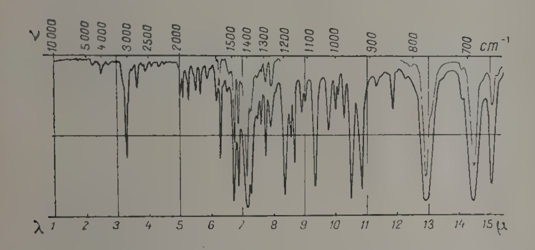


Fig. 7. — Spectre infrarouge du nitrosobenzène cristallisé.

« monomère » disparaît totalement, mais qu'une nouvelle bande intense, située à 1390 cm^{-1}, apparaît, fréquence que nous attribuons à la vibration N=O du dimère. Cette forte diminution de fréquence d'environ 120 cm^{-1}, c'est-à-dire d'environ 8 pour 100 (qui a été observée d'une manière tout à fait analogue pour l'α-nitrosonaphtalène), montre un relâchement important de la liaison —N=O.

En comparant les figures 5 et 7, on s'aperçoit que le spectre du dimère est nettement plus riche en bandes que celui du monomère; cela prouve qu'on a affaire à une molécule plus grosse plus compliquée, de symétrie pas très élevée. Darwin et Crowfoot Hodgkin [8] et Fenimore [9] l'ont établi plus sûrement en étudiant la structure du dimère du *p*-bromo, et du tribromo-2-4-6 nitrobenzène. Il résulte de leur travail que les deux monomères sont liés par leurs atomes d'azote. Comment cette liaison agit sur la fréquence —N=O ? On s'en rendra compte en cherchant comment elle se classe par rapport à toutes les autres liaisons NO possibles. Pour cela, nous traçons un diagramme (*fig.* 8) dans lequel la fréquence de valence NO, correspondant aux différents composés contenant un groupe NO, est portée en fonction de la distance des noyaux. (On n'utilise ici que les distances des noyaux données par la diffraction des rayons X, ou électroniques; les valeurs des fréquences sont prises dans les manuels ou les publications se rapportant à ce sujet). On s'aperçoit immédiatement qu'on peut, en effet, établir un lien entre la fréquence NO et la distance des noyaux N et O, et que

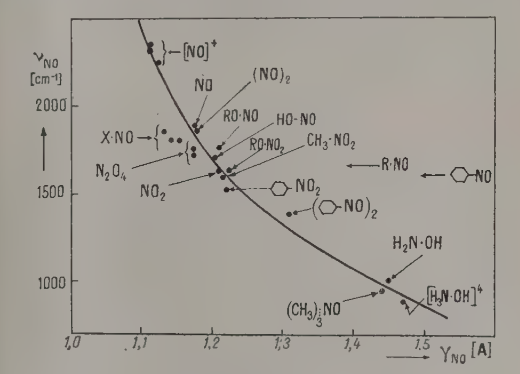


Fig. 8. — Relation entre la fréquence NO et la distance des NO au noyau.

ces fréquences peuvent se diviser approximativement en trois groupes : On a d'abord le domaine de la triple liaison N≡O qu'on trouve dans l'ion nitrosyle (isoélectronique avec CO), puis le très vaste domaine de la double liaison, comprenant des modes très variés, enfin la simple liaison, comme dans l'hydroxylamine et l'ion hydroxyl-ammonium. Les fréquences nitroso s'y placent comme suit :

Les longueurs des liaisons de composés nitroso monomères n'ont, à la vérité, pas été déterminées directement, mais on peut les calculer, sans trop d'erreur, en appliquant la règle de Schomaker-Stevenson [10] sur l'électronégativité. On en tire la valeur de 1,27 Å. En prenant ce nombre et les valeurs précédemment indiquées pour les fréquences, la liaison nitroso se place dans le domaine « normal » de la double liaison N=O, ainsi que le montrent les flèches sur la figure 8. La liaison NO du dimère se place, par contre, un peu en dehors de ce domaine, déplacée vers la région de la simple liaison. On a utilisé ici la valeur de 1,35 Å, déterminée par Darwin et Crowfoot Hodgkin, sur le dimère du *p*-bromonitrosobenzène.

Une augmentation de la distance des noyaux de 0,08 Å, c'est-à-dire d'environ 6 pour 100, apparaît donc par dimérisation, ainsi qu'un déplacement de 8 pour 100 vers les faibles fréquences de la bande correspondant à la fréquence de valence NO. Ces deux faits militent, comme il a été dit, en faveur d'un relâchement de la liaison NO par dimérisation dans les composés. Elle s'explique aisément, si l'on admet que l'atome d'azote ne possède qu'une « capa-

cité de liaison » limitée : il est « tétravalent ». L'existence d'une liaison entre les deux monomères ne peut intervenir qu'aux dépens de la « stabilité » de la liaison NO, ainsi que le montre le spectre. Cet effet est plus marqué encore dans le spectre de l'ion hyponitrite

:Ö̤\Ñ=Ñ\Ö̤:

que l'on peut obtenir théoriquement en faisant abstraction dans le dimère du composé nitroso du reste organique de la molécule. Nous trouvons, pour la fréquence de valence antisymétrique, active dans l'infrarouge, une valeur de 1269 cm^{-1} dans l'hyponitrite d'argent, ce qui permet de conclure à la « stabilité » particulièrement élevée de la liaison entre les deux atomes d'azote. Les mesures précédentes indiquent, par conséquent, que, dans le groupe O—N—N—O, la liaison NO est d'autant plus relâchée que la liaison entre les deux atomes d'azote est plus forte.

Je tiens à remercier MM. les Professeurs R. Mecke et J. Lecomte pour leurs encouragements et leurs discussions explicatives, et j'exprime ma gratitude au Professeur R. Mecke et au « Fonds der Chemie » pour l'aide matérielle qu'ils m'ont accordée.

Une rédaction plus complète de ce travail, complétée par de nouvelles mesures paraîtra dans un périodique allemand.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Colthup N. B. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 397.
[2] Sheppard N. in : Langley. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2309.
[3] Kohlrausch K. W. F. — *Hand. Jahrb. Chem. Physik*, 1943, **9**, VI, p. 285 (Ramanspektren), Leipzig.
[4] Dissertation I. Fromme, Göttingen, 1948. Dissertation H. Duyster, Göttingen, 1953. Goubeau J. et Fromme I. — *Z. anorg. Chem.*, 1948, **258**, 18; 1951, **263**, 213.
[5] Bamberger E. — *Ber. Chem. Ges.*, 1903, **35**, 1606.
[6] Schiedt U., Reinwein H. — *Z. Naturf.*, 1952, **7** *b*, 270. Schiedt U. — *Ibid.*, 1953, **8** *b*, 66.
[7] Stimson M. M., O'Donell M. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1805.
[8] Darwin C. et Crowfoot Hodgkin D. — *Nature*, 1950, **166**, 827.
[9] Fenimore C. P. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3126.
[10] Schomaker V. et Stevenson D. P. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 37.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 636.

LE SPECTRE DE VIBRATION-ROTATION DE L'OXYDE AZOTEUX

Par G. AMAT,
Laboratoire d'infrarouge du P. C. B., Paris (France).

Introduction. — Les niveaux de vibration d'une molécule triatomique, telle que la molécule d'oxyde azoteux, peuvent être définis au moyen de quatre nombres quantiques v_1, v_2, l_2, v_3. Ces niveaux sont respectivement du type Σ^+, Π ou Δ suivant que $l_2 = 0$, 1 ou 2, ... Le tableau I représente les niveaux d'énergie de la molécule N_2O. Chaque colonne correspond à une valeur déterminée du nombre quantique v_3 et dans chaque colonne les niveaux sont définis à l'aide des nombres quantiques v_1 et v_2. Les niveaux correspondant aux diverses valeurs possibles de l_2, autres que les valeurs 0 ou 1, ne sont pas représentés. Seuls sont donc représentés les niveaux Σ^+, figurés à l'aide d'un trait fort et les niveaux Π, figurés à l'aide d'un trait fin. Les niveaux sont représentés, soit par un trait continu, soit par un trait discontinu suivant qu'ils avaient été déjà observés par d'autres auteurs ou non. (Les 18 bandes observées par G. et L. Herzberg [1] dans l'infrarouge photographique entre 8 000 et 10 000 cm^{-1} ne sont pas représentées sur notre tableau.)

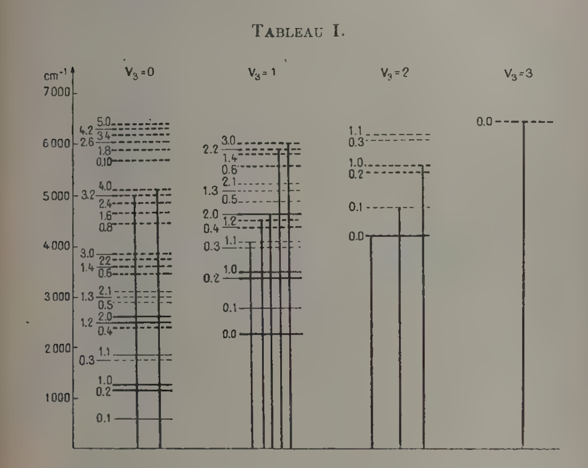
Nos expériences ont été effectuées en collaboration avec Mme M. L. Grenier-Besson et F. Legay sur des spectrographes construits selon les plans de M. Barchewitz et mis au point par lui.

La source du spectrographe est constituée par un filament Nernst, le système dispersif est un réseau echelette utilisé dans le montage de Pfund et le récepteur une cellule au sulfure de plomb ou au tellurure de plomb. Dans les meilleures conditions, le spectrographe permet de séparer deux raies distantes de 0,2 cm^{-1}.

Le spectre de vibration-rotation de N_2O entre 2,5 et 1,5 μ. — Dans une première série d'expériences [2] effectuées en utilisant un réseau à 600 traits/mm et une cellule au sulfure de plomb, nous avons étudié la région spectrale comprise entre 4 000 et 6 500 cm^{-1}. La cuve d'absorption d'une longueur de 1,50 m renfermait le gaz sous la pression atmosphérique. Nous avons observé dans cette région 11 bandes d'absorption (9 bandes parallèles et 2 bandes perpendiculaires figurées par des traits verticaux dans le tableau I). Deux d'entre elles avaient déjà été observées par E. K. Plyler et E. F. Barker [3] dès 1931. Nous n'avons pas eu connaissance

de publications relatives aux 9 autres bandes. Pour toutes ces transitions, le plus bas niveau est le niveau 00°0. On observe donc une bande parallèle ou une bande perpendiculaire suivant que le niveau supérieur est du type Σ^+ ou du type Π. Les moins intenses des bandes observées ont été enregistrées en utilisant des fentes assez larges. La résolution n'était alors pas assez bonne pour permettre d'observer la structure fine. Le type de la bande apparaissait cependant sans aucune ambiguïté. Sur la figure 1, sont représentées les bandes correspondant aux transitions 00°0→00°3 (bande parallèle) et 00°0→11¹1 (bande perpendiculaire).

TABLEAU I.



Les caractéristiques des 11 bandes observées sont rassemblées dans le tableau II. Dans les sept colonnes de ce tableau, sont inscrits, de gauche à droite : 1° Les valeurs des nombres quantiques définissant le niveau d'énergie supérieur; 2° Le type de la bande

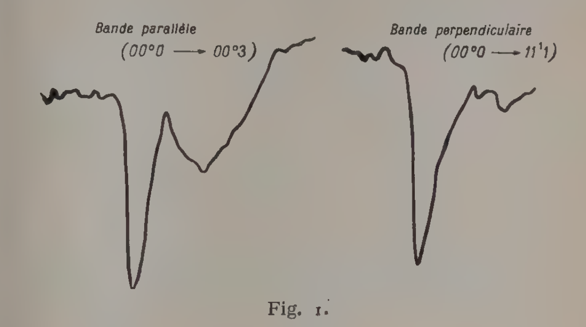


Fig. 1.

(parallèle ou perpendiculaire); 3° Une indication qualitative sur l'intensité de la bande (¹); 4° La longueur d'onde observée; 5° La fréquence observée; 6° et 7° les fréquences calculées au moyen de l'une ou de l'autre des deux formules proposées par G. et L. Herzberg [1].

Le calcul ne tient pas compte de la résonance de Fermi entre les niveaux

$$(n,\ 0^0,\ v_3),\quad (n-1,\ 2^0,\ v_3),\quad \ldots,\quad (0,\ 2n^0,\ v_3)$$

ou

$$(n+1,\ 1^1,\ v_3),\quad (n,\ 3^1,\ v_3),\quad \ldots,\quad (1,\ 2n+1^1,\ v_3)$$

qui possèdent le même type de symétrie et des énergies très voisines. L'accord entre les valeurs observées et les valeurs calculées est néanmoins assez bon.

TABLEAU II.

v_1.	$v_2^{l_2}$.	v_3.	Type.	Intensité.	λ vide observé (μ).	ν vide observé (cm⁻¹).	ν vide calculé (cm⁻¹). 1.	2.
0	0^0	3	‖	f	$1{,}517_7$	$6\,588{,}_9$	6 588,0	6 582,3
3	0^0	1	‖	f	$1{,}673_1$	$5\,976{,}_9$	5 980,5	5 980,3
2	2^0	1	‖	tf	$1{,}697_1$	$5\,892{,}_4$	5 895,8	5 886,9
1	0^0	2	‖	f	$1{,}769_6$	$5\,651{,}_0$	5 652,2	5 649,1
4	0^0	0	‖	m	$1{,}957_0$	$5\,109{,}_9$	5 101,0	5 105,0
3	2^0	0	‖	m	$1{,}989_8$	5 025,	$5\,031{,}0_9$	5 024,2
0	1^1	2	⊥	f	$2{,}008_4$	$4\,979{,}_0$	4 983,4	4 980,5
2	0^0	1	‖	TF	2,1121	4 734,7	–	–
1	2^0	1	‖	F	$2{,}158_7$	$4\,632{,}_4$	4 633,9	4 631,6
0	0^0	2	‖	TF	2,2627	4 419,5	–	–
1	1^1	1	⊥	m	$2{,}461_1$	$4\,063{,}_2$	4 063,4	4 061,0

Le spectre de vibration-rotation de N_2O entre 2,5 et 5 μ. — Nous avons commencé à étudier la région spectrale comprise entre 2 000 et 4 000 cm⁻¹ en utilisant un réseau à 300 traits/mm et une cellule au tellurure de plomb.

Nous avons observé la bande de l'oxyde azoteux, correspondant à la transition 00°0→30°0 superposée à la bande de la vapeur d'eau atmosphérique à 2,7 μ. Par suite de la mauvaise dispersion de nos spectrographes dans cette région, le pointé de la longueur d'onde est très imprécis.

E. K. Plyler et E. F. Barker ont observé à 3,90 μ (2 563,5 cm⁻¹) et 4,06 μ (2 461,5 cm⁻¹) deux bandes parallèles assez intenses correspondant respectivement aux transitions 00°0→20°0 et 00°0→12°0. La

(¹) TF, très forte, F, forte; *m*, moyenne; *f*, faible; *tf*, très faible.

théorie prévoit dans cette région l'existence d'une troisième bande correspondant à la transition $00^0 0 \rightarrow 04^0 0$ et qui est masquée par la bande d'absorption intense du gaz carbonique atmosphérique à 4,3 μ (*fig.* 2). Nous avons pu observer cette bande après avoir rempli le spectrographe d'oxygène pour diminuer la concentration du gaz carbonique. La figure 3 *b* montre l'enveloppe de la bande $4\nu_2$ de N_2O superposée à la structure fine de la fondamentale ν_3 de CO_2.

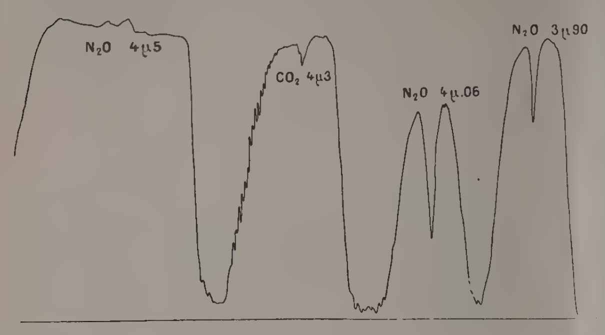
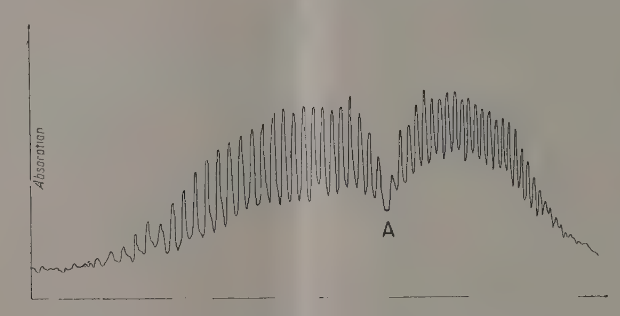
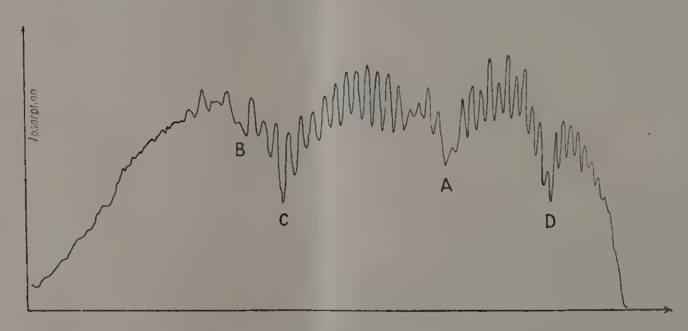


Fig. 2.

L'étalonnage en nombres d'onde a été effectué en utilisant les valeurs données par A. H. Nielsen et Y. T. Yao [4] pour les raies de vibration-rotation du gaz carbonique (ces valeurs ont été rapportées au vide [5]). La valeur de 2 322 cm^{-1} ainsi déterminée est en assez bon accord avec celle que l'on peut déduire de la formule proposée par G. et L. Herzberg (2 315 cm^{-1}). Le calcul, toutefois, ne tient pas compte de la résonance de Fermi-Dennison existant entre les trois niveaux $20^0 0$, $12^0 0$ et $04^0 0$.



a. Spectre du gaz carbonique atmosphérique (bande ν_3);



b. Spectre de l'oxyde azoteux superposé à celui du gaz carbonique atmosphérique.

Fig. 3.

Les quatre lacunes A, B, C, D correspondent respectivement aux centres des bandes suivantes : ν_3, CO_2, 1er ordre ; $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, N_2O, 2e ordre; $4\nu_2$, N_2O, 1er ordre; $2\nu_1 + \nu_3$, N_2O, 2e ordre.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Herzberg G. et L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1551.
[2] Grenier-Besson Mme M. L., Amat G. et Barchewitz P., *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1636.
[3] Plyler E. K. et Barker E. F. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1827.
[4] Nielsen A. H. et Yao Y. T. — *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 173.
[5] Nielsen A. H. et Yao Y. T. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 825.

POLARISATION DU RAYONNEMENT INFRAROUGE ET MESURE DE L'INDICE DU SÉLÉNIUM

Par P. BARCHEWITZ,
Laboratoire du P.C.B., Paris (France),
et L. HENRY,
Laboratoire des Services chimiques de l'État, Paris (France).

Parmi les quelques substances jusqu'à présent utilisées pour polariser les radiations infrarouges par réfraction ou réflexion, à savoir : chlorure d'argent, iodobromure de thallium et sélénium, nous avons retenu le sélénium dont l'indice est le plus élevé. En outre, la préparation des polariseurs au sélénium ne nécessite qu'une bonne installation de pompage à vide.

Nous avons besoin, pour en décrire les propriétés, des définitions suivantes :

I_π, intensité du rayonnement vibrant dans le plan d'incidence;

I_σ, intensité du rayonnement vibrant perpendiculairement au plan d'incidence;

P, polarisation définie par la relation :

$$P = \left| \frac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + I_\sigma} \right|.$$

Appelons enfin transparence T le rapport des intensités du rayonnement vibrant normalement au plan de polarisation à l'entrée et à la sortie de l'appareil polariseur.

1. Polariseur par réflexion. — Le sélénium donne facilement de beaux miroirs polarisants et Czerny [1] décrit avec beaucoup de détails la fabrication de ces miroirs épais.

Malheureusement, le sélénium subit lentement des transformations allotropiques et la surface des miroirs s'altère.

Au contraire, si les transformations allotropiques se produisent également pour des couches minces de sélénium de quelques microns, ainsi que nous allons le montrer plus loin, il n'en résulte pas de modifications appréciables des qualités optiques des surfaces.

Pfund qui, le premier [2], a réalisé des polariseurs infrarouges pratiques avec des miroirs épais en sélénium, a été conduit à utiliser plus tard des couches minces de sélénium évaporé sur verre.

Le sélénium en couches minces absorbe peu les radiations infrarouges; le rayonnement qui traverse la couche est polarisé perpendiculairement à celui réfléchi sur la face avant et rencontre le support. Il est donc nécessaire que celui-ci ne présente pas de réflexion sélective, qui aurait pour effet de produire une dépolarisation marquée du faisceau réfléchi.

Ainsi, une couche de sélénium évaporé sur verre donne une dépolarisation marquée à partir de 8 μ, à cause de la réflexion sélective de la silice. Nous avons utilisé le sel gemme comme support car il ne présente pas de réflexion sélective avant 60 μ.

Toutefois, il est nécessaire de faire la remarque suivante :

Le miroir sélénium-sel gemme étant utilisé à l'incidence brewstérienne pour la face d'entrée (interface air-sélénium), le rayonnement qui arrive sur l'interface sélénium-sel gemme rencontre cette interface sous une incidence légèrement différente de l'incidence brewstérienne correspondante. Par conséquent, le faisceau réfléchi sur un tel miroir n'est pas totalement polarisé. La polarisation est pratiquement totale après deux réflexions polarisantes.

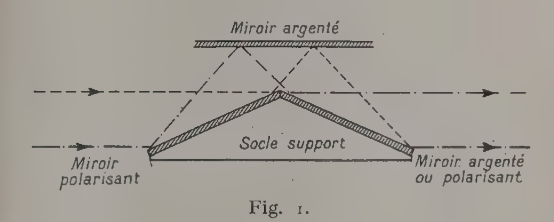


Fig. 1.

Pour réaliser le polariseur, on utilise deux plaques de sel de dimensions 27 × 75 × 6 mm qui sont recuites au four pendant 5 h, après polissage d'une face, cette opération les rend pratiquement inaltérables à l'action d'une humidité atmosphérique normale. La face polie est ensuite revêtue, par évaporation sous vide, d'une couche de sélénium dont l'épaisseur est légèrement variable autour d'une valeur moyenne de 30 μ. Ainsi les phénomènes d'interférence dus au sélénium ne sont pas observables.

Les deux lames reçoivent le faisceau incident sous un angle de 68,5°. Un troisième miroir, argenté et réglable par trois vis calantes, permet de réaliser le parallélisme du faisceau incident et du faisceau émergeant du polariseur (*fig.* 1).

Avec l'appareil construit, on polarise un faisceau de section carrée 25 × 25 mm avec une polarisation P constamment supérieure à 0,997 et une transparence T de l'ordre de 0,22 entre 1 et 40 μ. Les mesures n'ont pas été poursuivies au delà

Le film de sélénium, déposé sur les lames de sel gemme, a conservé ses propriétés depuis un an; cet appareil toutefois n'est utilisable qu'en lumière parallèle et sa transparence est assez faible.

2. **Polariseurs par transmission.** — Ils sont constitués par une pile de lames de sélénium qui ont des épaisseurs de quelques microns.

Des polariseurs de ce type ont été réalisés par Elliott, Ambrose et Temple [3].

La principale difficulté pour réaliser ces polariseurs est d'obtenir des films de surface assez grande qui ne soient pas trop fragiles, et ceci nous a conduit à adopter une technique de préparation nouvelle que nous allons brièvement décrire :

Nous avons évaporé le sélénium sur un film de collodion suffisamment mince pour qu'il ne soit pas nécessaire de le dissoudre ensuite.

On obtient des lames de collodion de 500 Å environ en laissant tomber sur la surface d'une eau bien propre, une seule goutte d'une solution de coton nitré à environ 12 pour 100 dans le solvant éther-alcool.

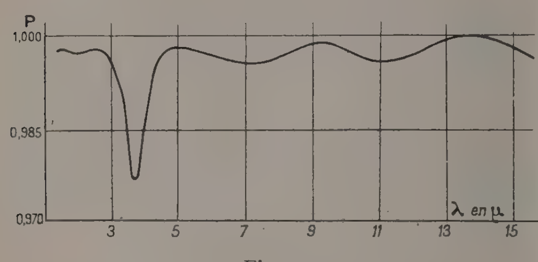


Fig. 2.

La pellicule, formée par évaporation du solvant, est ensuite retirée à l'aide d'un cadre. Si son épaisseur est convenable, elle présente, une fois séchée, les teintes grises de Newton à centre noir.

Une couche de sélénium de 3 à 8 μ d'épaisseur est déposée par évaporation, dans un vide de 10^{-4} mm de Hg, sur chacune de ces pellicules placées au-dessus d'un creuset chauffé électriquement. Si l'opération est conduite lentement, le sélénium forme un beau dépôt rouge.

Nous avons construit des polariseurs avec des lames ayant une surface utile de 18 × 45 mm, ce qui permet, si on les incline de 68,5° sur le rayonnement incident, de polariser un faisceau de section carrée de 18 × 18 mm. Il est d'ailleurs possible d'obtenir des lames nettement plus grandes par ce procédé.

Les lames de collodion ne provoquent que deux anomalies dans le domaine compris entre 1 et 40 μ : à 3,5 μ une légère dépolarisation (voir *fig* 2) non accompagnée d'absorption et une absorption à 7,8 μ qui peut être rendue très faible en soignant bien la fabrication des films.

La figure 2 donne la polarisation entre 1 et 15 μ d'un polariseur au sélénium; les petites variations de *P* entre 0,99 et 1 sont dues au phénomène interférentiel; la transparence est constamment supérieure à 0,97, sauf à 7,8 μ où elle s'abaisse à 0,70.

Entre 15 et 37 μ, la polarisation est constamment supérieure à 0,97 et la transparence à 0,95.

3 **Indice du sélénium** — Nous avons mis à profit la réalisation de lames minces de sélénium pour tenter de mesurer son indice de réfraction.

L'indice du sélénium a été déterminé dans le très proche infrarouge à 0,819 et 1,014 μ par Gebbie et Saker [4] Nous avons effectué des mesures entre 5 et 15 μ [5] en utilisant les interférences produites par des lames minces préparées comme il est indiqué ci-dessus et dont l'épaisseur est déterminée par pesée.

Un spectrographe Perkin-Elmer permettait d'enregistrer les franges d'interférences obtenues par transmission ou par réflexion en lumière convergente. L'ordre d'interférence étant très faible, compris entre 2 et 8, les franges sont suffisamment contrastées, même avec un faisceau ouvert à $\frac{f}{5}$.

On dispose symétriquement, dans une cloche à vide et au-dessus d'un creuset d'évaporation contenant le sélénium à évaporer, une lame de clinquant et une fine pellicule de collodion. L'augmentation de poids de la lame de clinquant permet de déterminer l'épaisseur du sélénium déposé, si l'on admet que la densité des films minces de sélénium est la même que celle de la variété amorphe rouge, densité que nous avons prise égale à 4,30.

Il a été vérifié que l'épaisseur de sélénium déposé était la même sur la lame de clinquant et sur la pellicule de collodion en mesurant également l'augmentation de poids de la pellicule de collodion pour quelques échantillons.

L'indice varie de 2,42 ± 0,02 à 2,38 ± 0,02 entre 5 et 15 μ pour le sélénium fraîchement préparé. Nous avons observé que les franges se déplacent notablement quand l'échantillon vieillit; ce déplacement est lié à la transformation lente du sélénium amorphe rouge en sélénium gris. Il se traduit, pour des mesures faites 60 jours après la préparation des lames, par une augmentation apparente de l'indice de 0,04.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Czerny. — *Z. Physik*, 1923, **31**, 321.
[2] Pfund. — *Phys. Rev.*, 1906, **22**, 362.
[3] Elliott, Ambrose et Temple. — *J. opt. Soc. Amer.*, 1948, **38**, 212.
[4] Gebbie et Saker. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, B **64**, 360.
[5] Henry. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 148.

PERTURBATION DE QUELQUES FRÉQUENCES D'ABSORPTION INFRAROUGES PAR LES GAZ COMPRIMÉS A DES PRESSIONS DE L'ORDRE DE 1 000 atm.

Par R. COULON, L. GALATRY, B. OKSENGORN, S. ROBIN et VODAR,

Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue (France).

Les bandes de rotation-vibration, correspondant à des transitions normalement interdites, ont été récemment observées avec H_2, N_2 et CO_2 comprimés. Une première étude de ces bandes [1] avait permis de montrer que la forme de leur profil reste indépendante de la pression P, les coefficients d'extinction ε [définis par $\varepsilon = \frac{1}{l} \log \frac{I_0}{I}$, où l est l'épaisseur de la couche absorbante], variant proportionnellement à p^2 pour le gaz pur. Des études sur les bandes fondamentales de N_2 et O_2, situées respectivement aux environs de 2 331 et 1 556 cm^{-1}, n'avaient pas été faites jusqu'ici à des pressions élevées, sans doute à cause des difficultés dues à la faible résistance mécanique des fenêtres dans cette région spectrale. Un appareillage déjà décrit [2] a pu être adapté sur le spectromètre Perkin-Elmer; la bombe, munie de fenêtres de fluorine, permet d'étudier des épaisseurs de gaz comprimé ne dépassant pas jusqu'à présent 20 mm pour des pressions atteignant 900 atm.

Avec N_2 pur [3], les ε de la bande 2 331 cm^{-1} restent proportionnels au carré de la densité ρ du gaz comprimé (¹) jusqu'aux plus hautes pressions atteintes (900 atm). La figure 1 montre que les profils, obtenus en portant $\frac{\varepsilon}{\rho_2}$ en fonction du nombre d'onde ν, sont superposables pour les diverses pressions, et la figure 2 (courbe 1) montre que le ε maximum (ε_m)

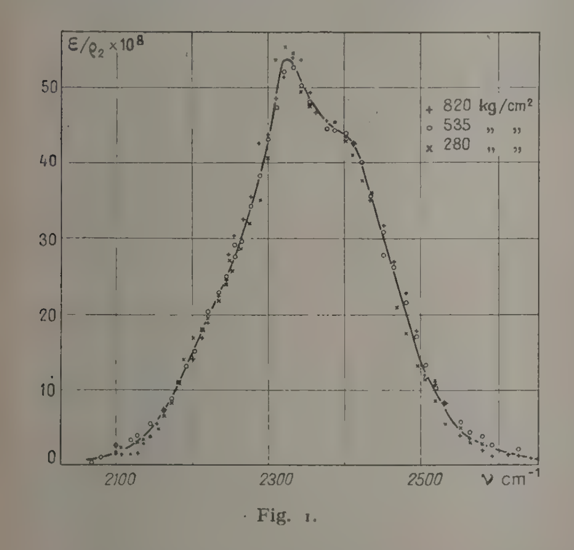


Fig. 1.

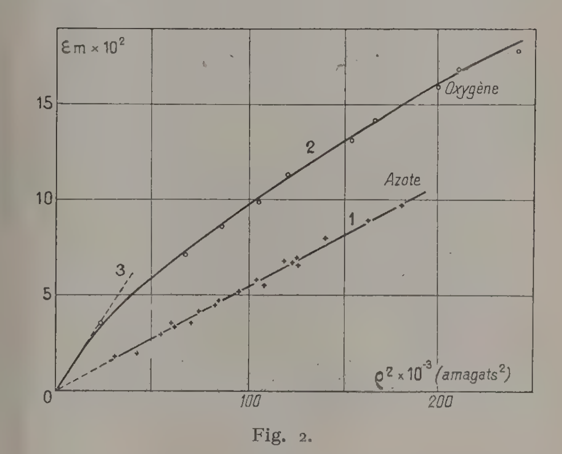


Fig. 2.

est proportionnel à ρ^2. Pour O_2 pur [3], cette proportionnalité n'existe plus aux pressions élevées, pour lesquelles ε_m croît moins vite que ρ^2 (*fig.* 2, courbe 2). On a représenté par la courbe 3 l'extrapolation des résultats obtenus par d'autres auteurs [1] pour $10^{-3}\rho^2 < 3$ amagats². Cette différence de comportement doit probablement être attribuée à la formation de molécules O_4 dans O_2 comprimé.

Pour ClH [4], l'appareillage est le même; les pressions partielles de ClH varient entre 0,50 et 1 atm et celle des gaz perturbateurs (N_2, A) atteignent 1 000 atm. Les profils de la bande fondamentale de ClH sont représentés dans la figure 3 pour diverses densités de N_2 et A (pour une pression partielle de ClH de 1 atm). La figure 4 représente la variation de l'intensité totale $\left[\int \varepsilon(\nu)\, d\nu \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}\right]$ obtenue par intégration mécanique d'après des profils analogues à ceux de la figure 3 (l'importante augmentation initiale est due à l'élargissement insuffisant des raies de rotation). Les pentes des parties rectilignes de ces courbes renseignent sur la valeur de l'absorption induite par molécule perturbatrice. L'examen de la figure 3 met en évidence une influence perturbatrice beaucoup plus importante avec N_2 qu'avec A pour des densités comparables. La structure de rotation

(¹) Les valeurs de ρ (en amagats) ont été déduites des travaux de H. M. Wouters (*Thèse*, Amsterdam, 1951) pour N_2 et de E. H. Amagat (*Ann. Chim. Phys.*, 1893, **29**, 68 pour O_2).

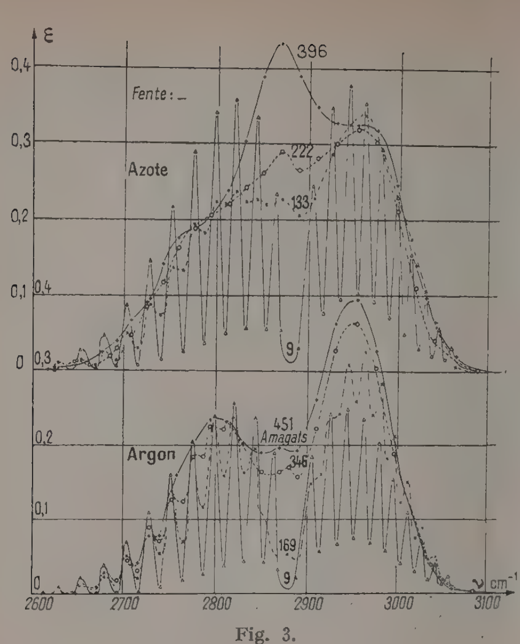


Fig. 3.

se conserve à plus haute densité avec A qu'avec N_2 (²). Avec N_2 il apparaît, vers 130 amagats, une bande que nous appelons M, et dont l'intensité croît rapidement

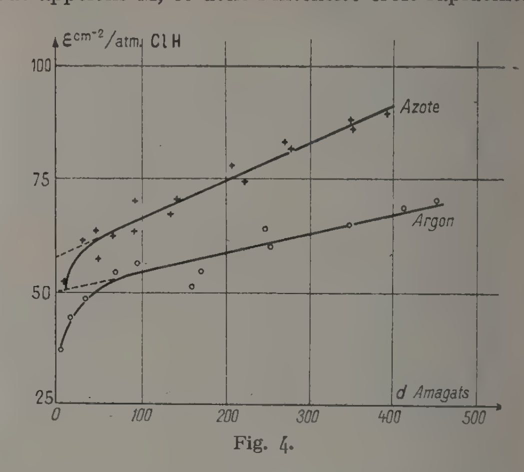


Fig. 4.

avec la pression et, aux plus hautes densités, on n'observe plus qu'un seul maximum, comme pour ClH gazeux comprimé à l'état pur, ClH liquide [5] ou ClH

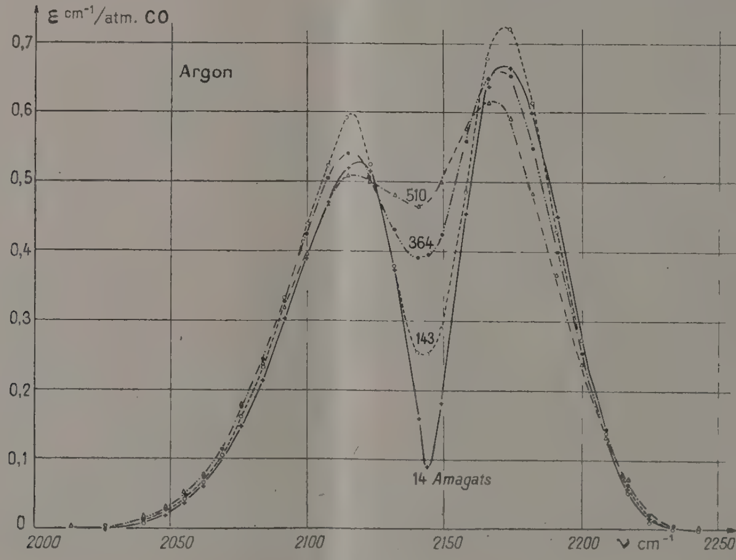


Fig. 5.

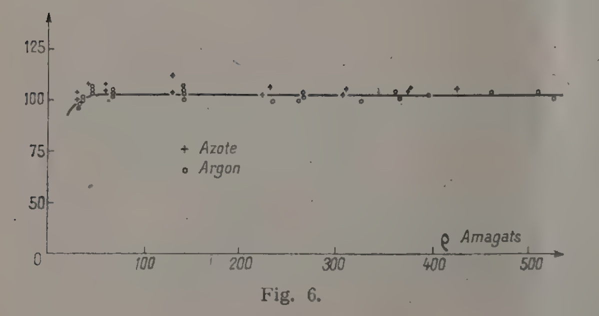


Fig. 6.

en solution dans divers solvants liquides [6]. Des résultats expérimentaux, récemment obtenus avec H_2 et He comme gaz compresseurs, montrent que leur influence perturbatrice est moins importante que celle de N_2 et A (celle de He étant la plus faible; la structure de rotation est encore visible à 580 atm pour les deux branches P et R). Les différences observées

(²) Dans les deux cas la structure de rotation se conserve plus longtemps dans la branche P pour laquelle les raies de rotation sont plus espacées [5].

avec N_2 et A dont les constantes diélectriques sont voisines [7] montrent que cette grandeur ne joue pas ici un rôle déterminant, comme celui qu'on leur a attribué dans le cas des solutions liquides [6].

Des mesures analogues ont été effectuées pour la bande fondamentale de la molécule CO ([3]). Dans ce cas, les influences perturbatrices de A et N_2 sont très voisines et on n'observe pas l'apparition d'un nouveau maximum; toutefois la lacune entre les branches P et R se comble progressivement sous l'influence de la pression (*fig.* 5). L'intensité totale de ces profils reste pratiquement constante à 6 pour 100 près entre 40 et 1 000 atm, malgré les déformations observées dans les profils (*fig.* 6).

On peut envisager un essai d'interprétation des divers résultats que nous venons d'exposer en s'appuyant sur le fait bien connu que les raies du spectre d'absorption d'un système de particules portant un moment dipolaire total $\vec{M}$ ont une intensité proportionnelle au carré du module de

$$a_{12} = \int \Psi_1^* \vec{M} \Psi_2 \, d\tau,$$

où Ψ_1 et Ψ_2 sont les fonctions d'onde des états entre lesquels le système subit une transition. Dans la compression d'un gaz homopolaire pur (O_2 ou N_2), Kranendonk et Bird [9] ont proposé une explication de l'absorption induite, dans laquelle les Ψ sont les fonctions d'onde de couples de molécules et $\vec{M}$ le moment induit dans ces couples par la distorsion des nuages électroniques au moment des chocs. Nos résultats expérimentaux sont qualitativement en accord avec ces prévisions théoriques.

Considérons maintenant une molécule polaire comprimée par un gaz inactif; pour expliquer les modifications du spectre, on pourrait aussi faire intervenir un effet du type précédent. Mais les coefficients d'extinction, qui entrent en jeu ici sont beaucoup plus importants et l'on doit envisager un autre mode de perturbation, devant lequel celui de Kranendonk et Bird serait négligeable. Pour une densité suffisamment élevée, en effet, $\vec{M}$ doit comprendre, outre le moment dipolaire permanent $\vec{m}$, un moment « en retour » $\vec{p}$. Nous avons signalé [10] qu'en tenant compte du caractère dissymétrique de la configuration des molécules voisines et d'un résultat de Condon [11], la molécule ClH serait susceptible d'absorber suivant ses règles de sélection du type Raman. Ceci permettrait d'expliquer, au moins qualitativement, la modification importante qui se produit au centre des bandes. De plus, un tel effet est proportionnel à la polarisabilité du gaz compresseur. Or nous avons observé que les intensités des absorptions au centre de la bande de ClH, comprimé par N_2, A, H_2 et He, se rangent bien dans l'ordre des polarisabilités de ces gaz.

Les fonctions Ψ à utiliser dans (1) sont les fonctions d'onde de rotation-vibration d'une molécule diatomique, convenablement modifiées pour tenir compte de la gêne apportée au mouvement par le rapprochement des molécules perturbatrices. Une première approximation, pour exprimer le fait que la molécule ne peut plus prendre toutes les orientations autour de son centre de gravité serait de supposer que les nouvelles fonctions d'onde sont celles d'un rotateur à axe fixe. Le spectre d'un tel rotateur se compose de deux branches P et R, qui sont plus rapprochées du centre de la bande que celles du rotateur libre. Si une fraction des molécules actives pouvait réellement être considérée comme des rotateurs à axe fixe, cela augmenterait l'intensité au voisinage du minimum central, conformément aux résultats expérimentaux, et ceci, indépendamment de l'apparition de la branche Q provenant du champ « en retour ». D'autre part, le fait que $\vec{p}$ soit proportionnel au moment dipolaire permanent de la molécule active est en accord avec les faibles perturbations observées dans le spectre de CO.

Nos résultats mettent en évidence un type d'absorption induite non observé jusqu'ici (apparition d'un maximum central) et mettent l'accent sur l'influence très spécifique de la nature du gaz compresseur sur la perturbation d'une molécule active. Poursuivies à plus haute pression, de telles observations sur les gaz comprimés doivent permettre de mieux comprendre les perturbations des fréquences optiques dans les liquides et les solutions.

([3]) Une étude de la perturbation des bandes de vibration-rotation de CO a été effectuée récemment par Penner et Weber [8].

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Welsh H. L., Crawford M. C. et coll. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1607; 1949, **76**, 580; 1950, **80**, 469; 1951, **83**, 1264.
[2] Robin S. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 1.
[3] Coulon R., Oksengorn B. ,Robin S. et Vodar B. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 63.
[4] Coulon R., Oksengorn B., Robin S. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1481.
[5] West W. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 795.
[6] West W. et Edwards R. T. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
Gordy W. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 215.
Autres références, *voir* : Lecomte J. — *Rev. Sc.*, 1947, **85**, 91.
[7] Michels A. et coll. — *Physica*, 1934, **1**, 627; 1951, **17**, 781.
[8] Penner S. S. et Weber D. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 807 et 1351.
[9] van Kranendonk et Bird R. B. — *Physica*, 1951, **17**, 953 et 968.
[10] Galatry L., Vodar B. et Robin S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 315.
[11] Condon E. U. — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 759.

DÉNOMBREMENT DES MODES VIBRATIONNELS RÉSULTANT DES HARMONIQUES OU DES COMBINAISONS ENTRE VIBRATIONS DÉGÉNÉRÉES, AVEC LA CONSIDÉRATION PARTICULIÈRE DES VIBRATIONS TRIPLEMENT DÉGÉNÉRÉES

Par CAMILLE DUCULOT,

Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne, Paris (France).

En infrarouge ou en Raman, le critère d'une transition interdite entre deux niveaux énergétiques m et n, s'exprime par l'annulation de l'élément matricial P_{mn}, dont une composante dans la direction xx, par exemple, est en général de la forme

$$P_{mn}(x) = \int \psi_m^* K_{xx} \psi_n \, d\tau;$$

ψ_m et ψ_n étant les fonctions propres à l'état initial et à l'état final et K_{xx} la composante dans la direction xx du vecteur moment électrique (infrarouge) ou encore de la polarisabilité (Raman) (¹).

La théorie des groupes montre que $P_{mn}(x)$ est nul, si le produit direct de la représentation du vecteur K_{xx} par celle de ψ_m^* ne contient aucune des irréductibles de ψ_n. En raison des règles de commutativité et d'association, il est toujours indiqué en pratique de considérer le produit direct $\psi_m^* \psi_n$ et de le comparer à la représentation associée à K, puisque, dans la plupart des cas, on considère pour ψ_n le niveau $n = 0$, dont la représentation associée est l'identité.

Pour les opérations relatives aux représentations dont la dimension est supérieure à un (état dégénéré), on trouve dans la littérature un nombre très élevé de relations, d'ailleurs strictement limitées dans leur validité aux groupes par rapport auxquels on les renseigne.

Pour les justifier, on envisage la méthode classique qui consiste encore à calculer par récurrence les caractères des représentations induites, qu'on doit ensuite résoudre en des termes irréductibles.

Pour les harmoniques des vibrations doublement dégénérées, Tisza a pu établir une formule générale valable pour tous les groupes :

$$[E_l]^n = \begin{cases} E_{ln} + E_{l(n-2)} + \ldots + E_{3l} + E_l & (n \text{ impair}), \\ E_{nl} + E_{l(n-2)} + \ldots + E_{2l} + A_1 & (n \text{ pair}) \end{cases} \quad (1)$$

Précisons à ce sujet que les représentations E_k, rapportées à un groupe, d'axe principal d'ordre p, sont réductibles selon les conditions suivantes :

$$E_K \to \begin{cases} K = 0, 1, \ldots, \frac{p-1}{2} & (p \text{ impair}) \\ K = 0, 1, \ldots, \frac{p}{2} - 1 & (p \text{ pair}) \end{cases}$$

avec

$$K = 0 \pmod{p} (^2) \to E_k = A_1 + A_2,$$

$$K = \frac{p}{2} \pmod{p} (^2) \to E_k = B_1 + B_2,$$

$$K = s \pmod{p} (^2) \to E_k = E_s \quad \left(s \neq 0 \neq \frac{p}{2}\right). \quad (2)$$

Pour les représentations de dimension 3, nous avons étudié les lois qui régissent leurs transformations (harmoniques, combinaisons), étant donné que la seule méthode existant actuellement consiste encore à calculer, pour chaque cas pris individuellement, les caractères et à les réduire ultérieurement.

Il existe une règle très simple, que nous allons établir, et qui permet de déterminer directement la nature et la multiplicité des représentations irréductibles en fonction de la seule connaissance de n, nombre quantique d'excitation, et sans devoir recourir à aucune table de caractères.

Au préalable, nous allons exposer une méthode générale de détermination des caractères des harmoniques, valable quelle que soit la dimension de la représentation, et dont nous avons besoin ultérieurement.

1. Nature des matrices d'une représentation associée à un harmonique. — Les données quantomécaniques de Wigner [1] et Tisza [2] montrent qu'une des matrices primitives étant diagonale

$$D_i^J(R) = \mathrm{diag}(\lambda_1, \ldots, \lambda_p),$$

la matrice associée à l'harmonique, que nous appellerons à l'instar de Murnagham, $n^{\text{ième}}$ induite symétrique, est de la forme

$$D_i^J(R) = \mathrm{diag}\left[\ldots, \lambda_1^{\alpha_1}, \lambda_2^{\alpha_2}, \ldots, \lambda_p^{\alpha_p}, \ldots, \Sigma\alpha = n\right]. \quad (3)$$

En général, comme les groupes peuvent être non abéliens (les éléments ne commutent pas, les matrices $D_i^J(R)$ ne se laissent plus transformer simultanément en matrices diagonales. Nous envisageons le calcul des caractères des induites à partir de la forme primitive non diagonale. A cette occasion, nous déduisons une formule entre les caractères d'induites successives (n, $n+1$, $n+2$, ...), qui servira ultérieurement à exprimer les multiplicités en fonction de n uniquement.

2. Caractères $[X_i^J(R)]^n$ des matrices $[D_i^J(R)]^n$, n^{mes} induites symétriques. — Soit une représentation J de dimension p, dont *une* matrice *quelconque* est désignée par $D_i^J(R)$: i indique la classe, et R l'élément.

(¹) Pour le Raman : K_{xx} étant la composante non nulle du vecteur obtenu en appliquant le tenseur polarisabilité à la composante du vecteur champ dans la direction de l'axe principal xx.

(²) C'est-à-dire de la forme $K = 3i$; $3i + \frac{1}{2}p$; $3i + s$ ($i = 0, 1, 2, \ldots$).

Rendons $D_i^J(R)$ diagonale

$$SD_i^J(R)S^{-1} = \text{diag}[\lambda_1, \ldots, \lambda_p].$$

Le caractère de la $n^{\text{ème}}$ induite symétrique est

$$[x_i^J(R)^n] = \sum_{\Sigma\alpha = n} \lambda_1^{\alpha_1}\lambda_2^{\alpha_2}\ldots\lambda_p^{\alpha_p}. \qquad (4)$$

Si le groupe est non abélien, nous ne pouvons effectivement pas rendre *toutes* les $D_i^J(R)$ *simultanément diagonales*, en sorte que nous devons exprimer les caractères à partir des matrices primitives non diagonales.

L'équation caractéristique de $D_i^J(R)$ est de la forme

$$P(\lambda) = \prod_{i=1}^{p}(\lambda_i - \lambda). \qquad (5)$$

Considérons des fonctions

$$F(Z) = (1 - \lambda_K Z)^{-1}$$

que nous développons en séries :

$$(1 - \lambda_K Z)^{-1} = 1 + \lambda_K Z + \lambda_K^2 Z^2 + \ldots \qquad (6)$$

Pour chaque valeur de K (1, 2, ...), nous obtenons des relations analogues, que nous multiplions membre à membre, en regroupant les termes de même puissance :

$$\frac{1}{\prod_{K=1}^{p}(1 - \lambda_K Z)} = \sum_{n=0}^{\infty}\left\{\sum_{\Sigma\alpha = n}\lambda_1^{\alpha_1}\ldots\lambda_p^{\alpha_p}\right\}Z^n. \qquad (7)$$

D'après (4) on a

$$\frac{1}{\prod_{K=1}^{p}(1 - \lambda_K Z)} = \sum_{n=0}^{\infty}[X_i^J(R)^n]\,Z^n. \qquad (8)$$

Si l'on observe que :

$$\frac{1}{\prod_{K=1}^{p}(1 - \lambda_K Z)} = \frac{(-1)^p}{(-1)^p Z^p \prod_{K=1}^{p}\left(\frac{1}{Z} - \lambda_K\right)} \qquad (9)$$

et si l'on tient compte de (5), on peut alors écrire :

$$\frac{(-1)^p}{Z^p P\left(\frac{1}{Z}\right)} = \sum_{n=0}^{\infty}[X_i^J(R)^n]\,Z^n \qquad (10)$$

On voit, en particulier, que les caractères recherchés sont les coefficients de Z^n dans le développement de (10).

Soit le polynôme caractéristique de $D_i^J(R)$, écrit sous la forme

$$P(\lambda) = a_0\lambda^p + \ldots + a_l\lambda^{(p-l)} + \ldots + a_p, \qquad (11)$$

$$Z^p P\left(\frac{1}{Z}\right) \to a_0 + \ldots + a_l\lambda^l + \ldots + a_p\lambda^p. \qquad (12)$$

Dans ce cas (10) donne lieu, par identification, à la relation suivante

$$\sum_{K=0}^{K=p} a_K[X_i^J(R)^{n-K}] = 0, \qquad (n - p \geq 0). \qquad (13)$$

3. Méthode directe de détermination de la nature et de la multiplicité des représentations irréductibles. — Soient $[D_i^J(R)]_\sigma$ une matrice de la représentation J du groupe σ; $[D_i^Q(R)]_\tau$ et $[D_i^P(R)]_\tau$ deux matrices des représentations respectives Q et P du sous-groupe τ de σ, telles que

$$[D_i^J(R)]_\sigma = [D_i^Q(R)]_\tau + [D_i^P(R)]_\tau. \qquad (14)$$

Nous allons construire la $n^{\text{ème}}$ induite symétrique $[D_i^J(R)^n]_\sigma$ à partir de $[D(R)]$:

a. Agissons avec $[D_i^J(R)]_\sigma$ sur le vecteur $\vec{x}$:

$$[D_i^J(R)]_\sigma\vec{x} = \vec{x}'. \qquad (15)$$

b. Soit le vecteur

$$\left\{x_1'^{\alpha_1}\ldots x_p'^{\alpha_p};\ \Sigma\alpha = n\right\}. \qquad (16)$$

c. La matrice $[D_i^J(R)^n]_\sigma$ est telle que

$$[D_i^J(R)^n]_\sigma\left\{x_1^{\alpha_1}\ldots x_p^{\alpha_p};\ \Sigma\alpha = n\right\}$$
$$= \left\{x_1'^{\alpha_1}\ldots x_p'^{\alpha_p};\ \Sigma\alpha = n\right\} \qquad (17)$$

d. Exprimons les monômes $x_1'^{\alpha_1}, \ldots, x_p'^{\alpha_p}$ en fonction des $x_1^{\alpha_1}, \ldots, x_p^{\alpha_p}$:

$$x_1'^{\alpha_1}\ldots x_p'^{\alpha_p} = \sum_{\beta} A_{\beta_1\ldots\beta_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p} x_1^{\beta_1}\ldots x_p^{\beta_p} \qquad (\Sigma\beta = n). \quad (18)$$

e. Comme on a (14), on a soin de grouper au préalable les monômes $x_1'^{\alpha_1}, \ldots, x_p'^{\alpha_p}$ en mettant en évidence les variables relatives à $[D_i^Q(R)]_\tau$ et à $[D_i^Q(P)]_\tau$. Si $[D_i^Q(R)]_\tau$ agit sur les variables $x_1, x_2, \ldots, x_q$ et $[D_i^P(R)]_\tau$ sur les variables $x_{q+1}, x_{q+2}, \ldots, x_p$ les termes $A_{\beta_1\ldots\beta_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p}$ explicités donnent une matrice telle que

$$[D_i^J(R)^n]_\sigma = \left[\{[D_i^Q(R)]_\tau + [D_i^P(R)]_\tau\}^n\right]$$
$$= \sum_{K=0}^{K=n}[D_i^Q(R)^{n-K}]_\tau[D_i^P(R)^K]_\tau. \qquad (19)$$

Développant (19) pour les groupes O, T_d, et tenant compte de (13), nous exprimons, à titre d'exemple, pour $J = F_1$, les multiplicités des irréductibles A_1, A_2, E, F_1, F_2, de $[F_1]^n$ en fonction de n, uniquement.

Enfin notons que (19) et (13) donnent lieu à une détermination directe des multiplicités; pour $[F_1]^n$ ou $[F_2]^n$ on aura

$$F_1 = E + A_2 \qquad (20)$$

$$F_2 = E + A_1 \qquad (21)$$

($\tau = C_{3v}$), ou bien en réunissant (20) et (21) :

$$F_i = E + A_j; \qquad i = (1, 2) \to j = (2, 1).$$

$$\text{Pour } [F_2]^n = a'_1 A_1 + a'_2 A_2 + eE + f'_1 F_1 + f'_2 F_2,$$

si n pair : $[F_1]^n = [F_2]^n$; si n impair : $a'_1 = a_2$; $a'_2 = a_1$; $e' = e$; $f'_1 = f_2$; $f'_2 = f_1$.

$$[F_1]^n = a_1 A_1 + a_2 A_2 + eE + f_1 F_1 + f_2 F_2.$$

	n pair, $[F_1]^n = [F_2]^n$.	*n impair*.
$f_2 \ldots$	$\dfrac{\left[\frac{n}{2}\right]\left[\frac{n}{2}+1\right]}{2} - \left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$	$\dfrac{\left[\frac{n}{2}\right]\left[\frac{n}{2}+1\right]}{2} - \left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$
$f_1 \ldots$	$\left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$	$\left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right] + \frac{n+1}{2}$
$e \ldots$	$\left[\frac{(n+2)(n+4)}{24}\right]$	$\left[\frac{n^2-1}{24}\right]$
	$\left[\frac{(n+6)n}{24}\right]$ si n multiple de 3	$\left[\frac{n^2-9}{24}\right]$ si n est multiple de 3
$a_1 \ldots$	$\dfrac{\left[\frac{n}{3}\right]\left[\frac{n}{3}+1\right]}{2} + \left[\frac{n-2}{6}\right]\left[\frac{n+4}{6}\right] + \frac{n+2}{2} - \dfrac{\left[\frac{n}{2}\right]\left[\frac{n}{2}+1\right]}{2} + \left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$	$\dfrac{\left[\frac{n}{3}\right]\left[\frac{n}{3}+1\right]}{2} + \left[\frac{n+1}{6}\right]^2 - \dfrac{\left[\frac{n}{2}\right]\left[\frac{n}{2}+1\right]}{2} + \left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$
$a_2 \ldots$	$\dfrac{\left[\frac{n}{3}\right]\left[\frac{n}{3}+1\right]}{2} + \left[\frac{n-2}{6}\right]\left[\frac{n+4}{6}\right] - \left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$	$\dfrac{\left[\frac{n}{3}+1\right]\left[\frac{n}{3}\right]}{2} + \left[\frac{n+1}{6}\right]^2 - \left[\frac{n+2}{4}\right]\left[\frac{n}{4}\right]$

Notation. $[a]$, le plus grand entier inférieur où égal à a.

Cf. Teghem, *Mathesis* (à paraître).

Règle :

$$[F_i^n] = [(E \dotplus A_j)^n]$$

$$= \begin{cases} \displaystyle\sum_{K=0}^{K=n} E^{n-K} A^{K}_{j_r \to \left[K \equiv 0, 1, \ldots, \left(\frac{n}{2}-1\right)\right]} & (n \text{ pair}), \quad (22) \\ \displaystyle\sum_{K=0}^{K=n} E^{n-K} A^{K}_{j_r \to \left[K \equiv 0, 1, \ldots, \frac{n+1}{2}\right]} & (n \text{ impair}). \quad (23) \end{cases}$$

L'indice $r \to$ désigne la recombinaison selon (20) et (21) à étendre aux termes A_1, A_2 de rang $K \equiv 0, 1, \ldots$ c'est-à-dire pour n pair jusque, et non compris, le terme médian du développement, pour n impair, jusque, et y compris, les deux termes médians.

Pour les termes E^x [*voir* (1) et (2)] où $x = 3 (C_{3v} = \sigma)$

Exemples :

$$[F_1]^2 = [(E \dotplus A_2)^2]$$

$$= \sum_{K=0}^{2} E^{2-K} A^{K}_{2_{r \to (K \equiv 0)}} = \underbrace{E^2}_{E+A_1} + \underbrace{E \times A_2}_{E} + \underbrace{A_2^2}_{A_1}$$

Le terme de rang $K = 0$ est E^2, ses éléments [issus de (1) et (2)] recombinent conformément à (20), (21) : processus inverse. D'où $E + A_1 = F_2$; les autres éléments ne recombinent pas ; d'où

$$[F_1]^2 = F_2 + E + A_1,$$

$$[F_2]^3 \doteq [(E \dotplus A_1)^2]$$

$$= \sum_{K=0}^{3} E^{3-K} A^{K}_{1_{r \to (K \equiv 0, 1, 2)}} = \underbrace{E^3}_{A_1 + A_2 + E} + \underbrace{E^2 A_1}_{E + A_1} + \underbrace{E A_1^2}_{E} + \underbrace{A_1^3}_{A_1}$$

$$= (2A_1 + A_2 + 3E) + A_1 = 2F_2 + F_1 + A_1.$$

Nous avons pu réunir en quelques formules toutes les opérations, harmoniques, combinaisons entre représentations utilisées en Physique moléculaire. Elles seront détaillées prochainement dans notre *Thèse de Doctorat.*

Nous exprimons notre gratitude à M. J. Lecomte qui a dirigé ce travail; notre reconnaissance va également à M. Garnir (Liége) pour les précieux conseils qu'il nous a donnés.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Wigner. — *Göttinger Nachrichten*, A, 1930, 133.

[2] Tisza. — *Z. Physik*, 1931, **81**, 209.

SPECTRE DE L'ÉTHYLAMINE $C_2H_5NH_2$

Par M. MATRICON,

Docteur ès sciences,
Directeur du Centre de Recherches physiques
de la Compagnie française Thomson-Houston Paris (France).

et Mlle BONNET.

Licenciée ès sciences,
Ingénieur au Centre de Recherches physiques
de la Compagnie française Thomson-Houston Paris (France).

Le spectre d'absorption de l'éthylamine, dans la bande de fréquences comprises entre 22100 et 26 000 MHz, a été étudié au Centre de Recherches physiques de la Compagnie française Thomson-Houston.

Le seul corps de la série des amines dont le spectre hertzien ait été par ailleurs étudié est la méthylamine. Les transitions quantiques n'ont pas été identifiées, et, *a fortiori*, le modèle de la molécule n'a pas été établi.

Le spectroscope utilisé est du type maintenant classique à modulation par effet Stark. On sait que dans ce cas sur l'oscilloscope apparaissent côte à côte la raie d'absorption non déplacée et les raies d'absorption déplacées par effet Stark. Dans le cas de l'éthylamine, les conditions expérimentales sont les suivantes :

Pression du gaz : 100 à 150 μ de mercure;

Valeur de crête de la tension alternative appliquée pour la modulation Stark : 200 à 300 V sur une électrode placée au centre d'une cellule X.

Dans ces conditions, les satellites Stark sont distincts des raies principales de 1 à 2 MHz.

Actuellement les raies suivantes ont été mesurées :

22 130,04	f (*)	22 975,73	f
22 564,05	F	23 033,75	f
22 603,51	f	23 045,44	f
22 618,89	f	23 196,14	f
22 625,17	f	23 264,16	F
22 635,94	F	24 261,72	F
22 641,95	F	24 291,18	f
22 668,35	f	24 418,80	F
22 751,86	f	24 695,13	f
22 789,47	F	24 802,94	f
22 815,64	f	25 328,64	F
22 909,23	f (*)		

(*) f, raie faible; F, raie forte.

L'erreur probable sur les chiffres donnés ci-dessus varie de ± 0,1 à ± 0,2 MHz.

Appareillage. — La source d'énergie haute fréquence est un klystron du type reflex modulé en fréquence sur une trentaine de MHz, par une tension en dents de scie de quelques dizaines de volts, variable, appliquée au réflecteur (*fig.* 1).

Le klystron utilisé est démontable, et à vide entretenu par un groupe de pompage, ce qui est un gros avantage pour un appareil de laboratoire. Toutes les pièces se trouvent ainsi modifiables, ce qui a bien facilité la mise au point technique. L'ensemble a une durée de vie indéfinie puisque les pièces sujettes à usure, partie émissive de la cathode et son filament chauffant sont faciles à remplacer. Si le vide est bon,

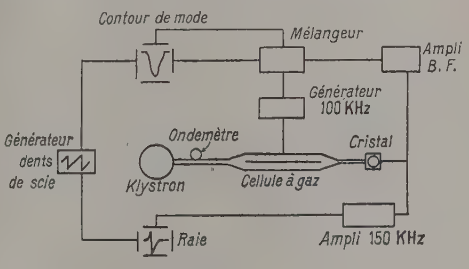


Fig. 1.

une cathode peut durer jusqu'à quatre mois en fonctionnant journellement. Pour la réenduire, puis la reformer, il faut moins d'une demi-journée d'arrêt de fonctionnement du klystron. Quant aux filaments de chauffage, leur durée est d'un an et demi environ pour des chauffages normaux ne dépassant pas 11 V.

Un klystron tout à fait semblable fonctionne dans la bande *J* (8 mm). Il nécessite seulement des hautes tensions plus élevées : 2 000 V pour le klystron *K* 2 500 V pour le klystron *J*. Les débits de l'un et l'autre en état d'oscillations sont d'une dizaine de milliampères. Le klystron *J* exige encore que l'on nettoie périodiquement sa cavité — tous les deux mois environ — sinon la surtension de cette cavité baisse à cause des dépôts évaporés de la cathode et le fonctionnement du klystron est perturbé. Ce klystron *J* n'a pas encore été utilisé pour l'étude du spectre de l'éthylamine.

Le réglage de la fréquence dans la bande couverte par le klystron, est obtenu par déformation mécanique de l'une des parois de la cavité résonnante. La commande de cette déformation se fait de l'extérieur par l'intermédiaire d'une vis micrométrique agissant sur une membrane en laiton, souple dans son

sens longitudinal et étanche au vide. Sur la cavité s'ouvrent deux éléments de guides opposés, servant l'un au passage d'un piston de réglage, l'autre à la sortie du rayonnement vers les guides extérieurs à travers une mince feuille de mica collée par un mastic étanche au vide.

La mesure précise de la fréquence des raies d'absorption gazeuse fait appel à la méthode dite des « marqueurs ». On appelle ainsi des paires de traits fins obtenus par prélèvement, au moyen d'un récepteur accordé, d'une fréquence choisie, au milieu des produits de battement entre la fréquence variable du klystron et les harmoniques d'ordre élevé de la fréquence d'un quartz (*fig.* 2).

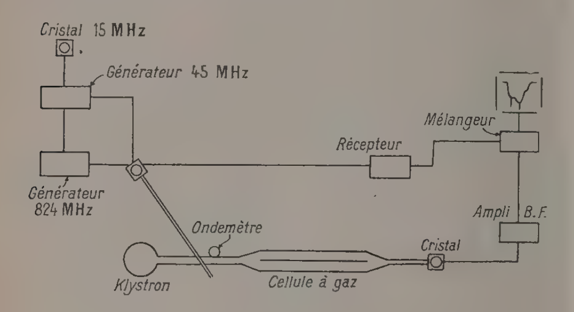


Fig. 2.

La fréquence de départ était 15 MHz élevée à 810 MHz par des multiplicateurs conventionnels, puis à 25 000 MHz par un cristal multiplicateur, servant aussi de mélangeur. (*fig.* 3.)

Cette méthode permet des mesures à 0,1 MHz près. En fait dans le cas de l'éthylamine les raies sont souvent floues et leurs pointes assez mal définies, ce qui limite la précision des mesures.

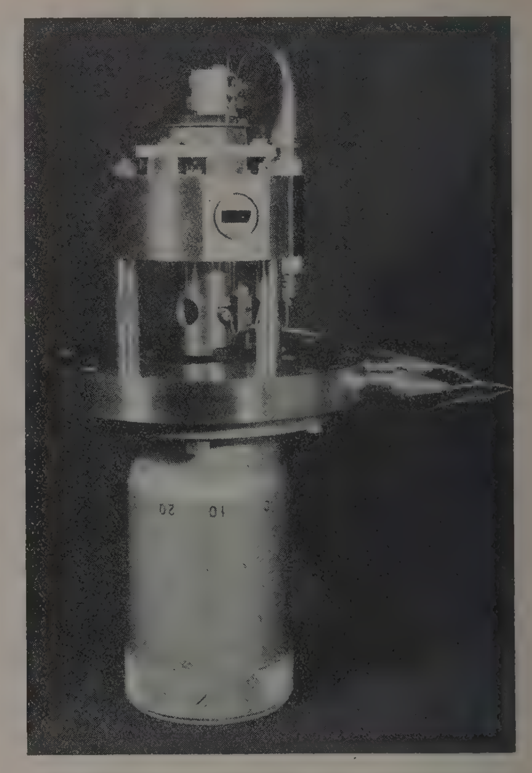


Fig. 3.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1954, PAGE 648.

ESSAIS D'ÉTUDE SPECTRALE DE L'INFLUENCE D'UN OXYDANT SUR L'EXTRACTION D'UNE LIGNINE SULFURIQUE

Par Mme J. GUILLEMAIN-GOUVERNEL,

Institut national du Bois
et Laboratoire de Recherches Physiques
de la Faculté des Sciences de Paris (France).

L'étude de la structure de la lignine, des différentes étapes de sa formation et de sa dégradation est, depuis quelque temps, considérablement aidée par l'utilisation des méthodes spectrales.

A cet effet, la spectrographie infrarouge est venue en aide à la spectrographie ultraviolette pour seconder la recherche chimique.

Une étude importante a déjà été amorcée en France [1] relative aux spectres infrarouges de la lignine et de ses dérivés. C'est ce travail qui nous sert de base aujourd'hui pour suivre la dégradation de notre lignine d'extraction au cours de son oxydation.

(1) Laboratoire de M. le Professeur Lecomte, Faculté des Sciences, Paris; Laboratoire de M. le Professeur Traynard, E. F. P., Grenoble.

Des échantillons de sciure de hêtre ont été traités à l'eau oxygénée à 20 vol dans différentes conditions :

Dans un *premier groupe d'essais*, 2 g de bois, échantillonnés sous forme de râpure, ont été mis à macérer dans 100 cm³ d'eau oxygénée à 20 vol pendant 6 jours. La poudre de bois obtenue, plus claire que celle dont nous étions partis, est ensuite filtrée sur un filtre en verre fritté de porosité 3 et lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité, le filtrat étant très acide, à un pH voisin de 2, de même que l'eau oxygénée utilisée.

Sur la poudre de bois essorée ainsi obtenue, nous avons effectué un dosage de lignine par la méthode à l'acide sulfurique à 72 pour 100. Après filtration et lavage à neutralité, les déterminations suivantes ont été effectuées :

Dosage des sucres réducteurs dans le filtrat de l'essai précédent par la méthode de G. Bertrand et *taux de méthoxyles* sur le résidu dit « lignine », la méthode de Zeisel étant utilisée à cet effet. (*Voir* résultats sur le tableau ci-dessous, échantillon I).

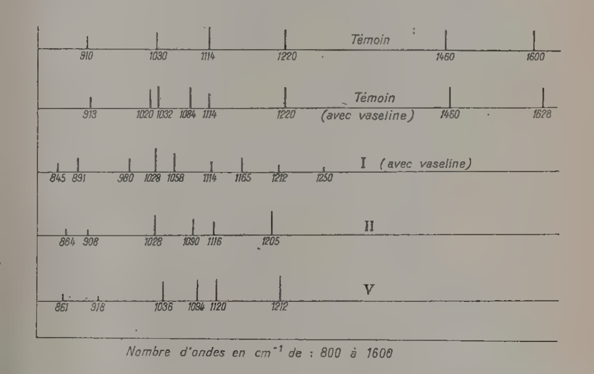
Le *deuxième groupe d'essais* a été réalisé de la façon suivante :

Un échantillon de sciure de hêtre, identique au précédent, a été mis à macérer dans 30 cm³ de SO_4H_2 pendant 24 h, puis la solution a été étendue à 350 cm³ avec, non plus de l'eau distillée, mais de l'eau oxygénée à 20 vol et soumise à une ébullition de 2 h à reflux. Le liquide se colore en paille très clair et, en même temps, on voit que le produit d'extraction prend une teinte beaucoup plus claire qu'à l'habitude, d'un roux très clair, presque crème.

Le taux du produit extrait diminue considérablement, le taux de méthoxyles s'abaisse de même et la teneur en sucres réducteurs du filtrat augmente. Il semble qu'il se soit produit une dégradation de notre lignine plus intense que dans l'opération précédente. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-joint (essais II et V).

	Lignine (pour 100).	Sucres (pour 100).	$\frac{OCH_3}{\text{lignine}}$.
Témoin	25	58,5	18,5
I	19,9	60,5	9,3
II et V	6	66	6,7

Les échantillons obtenus ont été alors soumis parallèlement à l'analyse spectrographique en vue de voir s'ils gardaient ou non une structure de lignine; à cet effet, de nombreux spectres ont été effectués par le Laboratoire de M. le Professeur Lecomte dans le domaine de l'infrarouge. Les résultats de l'examen de ces spectres nous ont conduits à résumer les conclusions dans le tableau ci-joint (Fig. 1), qui est établi de la manière suivante : chaque bande d'absorption est représentée par un bâtonnet dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité de la bande étudiée.



On remarque que l'essai I reste très voisin du témoin et que les échantillons II et V, chimiquement très dégradés, sont analogues entre eux et très différents des précédents. Des bandes d'absorption ont disparu, et il semble vraisemblable que ce dernier échantillon soit différent de la lignine originelle.

L'étude spectrale effectuée dans l'ultraviolet nous montre de suite, elle aussi, la diversité des produits obtenus. Cette étude a été faite en dissolvant les produits obtenus dans du dioxane. Les maxima d'absorption se déplacent entre les points suivants : 280, 265 et 290 mμ.

Si l'on se réfère à la bibliographie actuellement existante quant aux spectres infrarouges, de la lignine en particulier, il apparaît que l'on peut conclure ce début d'étude en disant que l'oxydation, dans les conditions ci-dessus résumées, nous fournit des produits qui s'éloignent très vite de la lignine de référence, mais semblent néanmoins garder un squelette benzénique. Un examen plus complet des spectres permettrait de déterminer le processus de dégradation chimique de notre lignine. Cette étude reste encore à faire.

BIBLIOGRAPHIE.

Rudzin, de Baun et Nord. — Investigations on Lignin and Lignification. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, n° 10, 4615-4618, 4619-4622 et 4622-4625.

Brauns. — The Chemistry of Lignin.

Freudenberg K. et Kraft R. — Lignine d'épicéa méthylée et sa synthèse. *Chem. Ber.*, octobre 1950.

ISOMÉRIE DES DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU CYCLOHEXANE

Par Marcel LARNAUDIE,
Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne, Paris (France [1]).

Il a été reconnu depuis longtemps que la molécule de cyclohexane présente la symétrie D_{3d}. Suivant ce schéma (*fig.* 1), les deux atomes d'hydrogène de

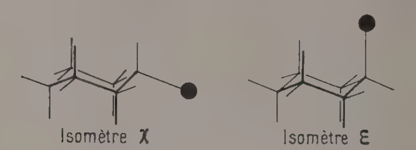


Fig. 1.

chaque groupement CH_2 ne sont pas équivalents puisque l'une des liaisons CH est parallèle à l'axe ternaire, tandis que l'autre fait avec ce dernier un angle voisin de 110°. Nous appellerons, suivant Hassel, ε la première position, et ϰ la seconde. Cette observation montre la possibilité de deux formes moléculaires, lorsqu'un H est substitué, et d'un plus grand nombre dans le cas de plusieurs substitutions. Si, dans quelques cas, des isomères de ce type nouveau ont été isolés chimiquement [1], les dérivés monosubstitués ne sont connus que sous une seule forme. Afin d'obtenir des renseignements sur leur structure, nous avons étudié l'absorption dans l'infrarouge d'une série de dérivés monosubstitués à l'état liquide, ou lorsque ce fut possible, à l'état de vapeurs [2].

Deutérocyclohexane. — Les spectres les plus faciles à interpréter sont ceux de $C_6H_{11}D$. Nous avons préparé ce produit par la méthode utilisée par Langseth et Bak [3], qui en ont étudié le spectre Raman. La position des fréquences de vibration peut être prévue approximativement par rapport à celles du cyclohexane. Nous ne nous occuperons ici que de la vibration de valence CD, pour laquelle un calcul approché nous a donné la position 2113 cm^{-1}.

La figure 2 représente les spectres infrarouge et Raman de $C_6H_{11}D$ liquide, comparés à ceux du cyclohexane. On note surtout (*fig.* 3) que la bande de vibration CD n'est pas unique, mais présente trois composantes.

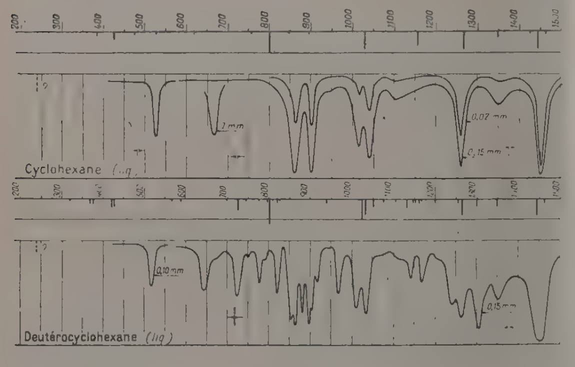


Fig. 2.

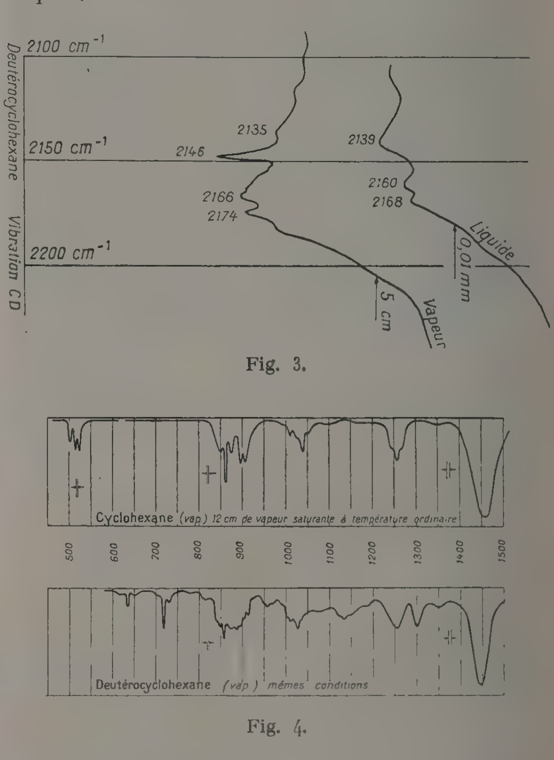


Fig. 3.

Fig. 4.

Avec la vapeur, l'une d'elles à 2146 cm^{-1} s'identifie avec certitude comme une bande parallèle, c'est-à-dire une vibration CD_z, tandis que les autres sont sensiblement des perpendiculaires, prouvant l'existence d'atomes D en position ϰ. Ce résultat, obtenu d'après les travaux de Gerhard et Dennison sur les enveloppes de bandes [4], est confirmé par le reste des spectres (*fig.* 4), dont nous avons pu donner une interprétation complète en admettant un mélange des deux formes ε et ϰ [5].

Chloro-bromo-et iodocyclohexane. — Pour ces molécules, l'isomère ϰ est toujours plus dissymétrique

[1] Adresse actuelle : Centre de Recherches de la Compagnie Péchiney, 12-14, Rue des Gardinoux, Aubervilliers (Seine).

que l'isomère ε et les vibrations CX des atomes substituants X sont orientées différemment. On pourra donc les reconnaître sur les spectres de vapeurs.

Les résultats pour les liquides sont donnés sur la figure 5, les spectres Raman étant ceux de Kohlrausch et Stockmair [6]; on remarque l'analogie de ces trois dérivés, et surtout la présence de deux bandes et deux raies autour de 700 cm^{-1} pour $C_6H_{11}Cl$, qui se retrouvent un peu plus basses pour $C_6H_{11}Br$, la plus lente étant affaiblie, ainsi que pour le dérivé iodé, pour lequel la seconde raie n'apparaît plus en Raman.

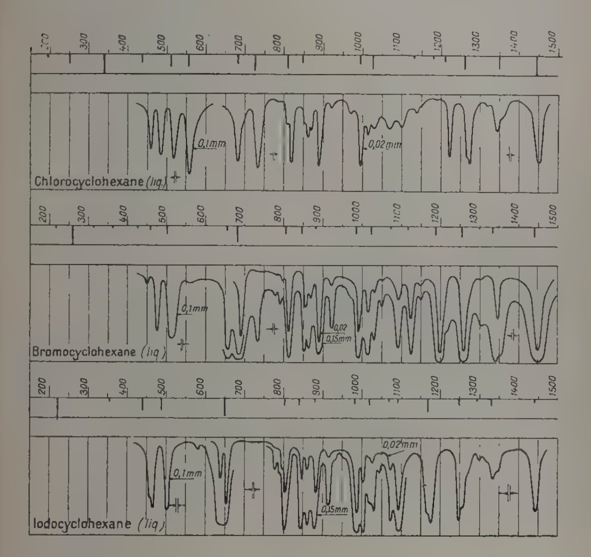


Fig. 5.

Ces nombres d'onde, trop bas pour appartenir aux pulsations du cycle, mais trop élevés pour provenir de ses déformations, sont à attribuer à des vibrations CX à peu près pures.

La figure 6 représente les spectres infrarouges des vapeurs des dérivés chloré et bromé.

La prévision de l'aspect des enveloppes de bandes, de l'intensité relative et des intervalles de leurs branches PQR, d'après les travaux de Badger et Zumwalt [7] ne laisse aucun doute sur l'identité des bandes suivantes : 688 cm^{-1} représente la vibration $C-Cl_\varepsilon$ et 742 cm^{-1} la vibration $C-Cl_\varkappa$. Par rapport au spectre du liquide, la première a beaucoup diminué en intensité.

Avec le dérivé bromé, la bande $C-Br_\varepsilon$ a disparu. Toutes les bandes résolues sont dues aux molécules ϰ.

L'iodocyclohexane, de trop faible tension de vapeur, nous a seulement permis de distinguer la bande C—I de la structure ϰ.

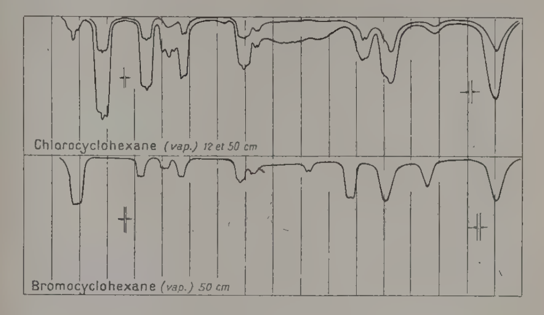


Fig. 6.

Méthylcyclohexane. — Les enveloppes de bandes du spectre de vapeurs (*fig.* 7) s'accordent avec la forme ϰ et excluent ε, confirmant ainsi les résultats thermodynamiques de Beckett, Pitzer et Spitzer [8].

Nous avons pu établir une interprétation complète des spectres Raman et infrarouge de ces divers dérivés, ainsi que du fluorocyclohexane et du cyclohexanol [5], mais il ne nous est pas possible de reproduire ici cette étude.

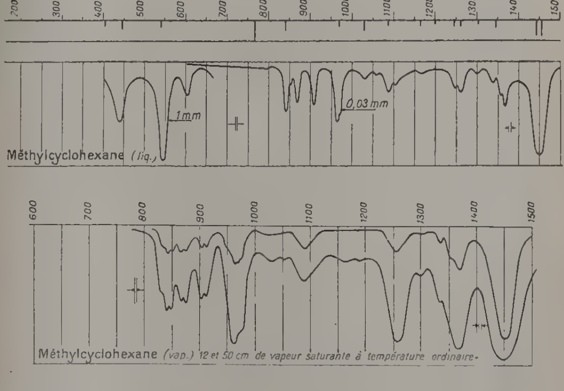


Fig. 7.

En résumé, les spectres de vibration montrent que la forme ϰ est toujours prépondérante. Pourtant la forme ε existe au moins pour les dérivés deutéré, chloré, bromé, et iodé liquides, ainsi que pour les dérivés deutéré et chloré à l'état de vapeurs.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Voir*, par exemple, Cornubert M. R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **42**.
[2] Larnaudie M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 154.
[3] Langseth A. et Bak B. — *J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 403.
[4] Gerhard S. L. et Dennison D. M. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 197.
[5] Larnaudie M. — *Thèse*, Paris, 1953.
[6] Kohlrausch K. W. F. et Stockmair W. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, B. **31**, 382.
[7] Badger R. M. et Zumwalt L. R. — *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 711.
[8] Beckett C. W., Pitzer K. S. et Spitzer R. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2488.

EFFET DE SOLVANT SUR LA FRÉQUENCE NH DU PYRROL. COMPARAISON AVEC L'EFFET DE SOLVANT SUR LA FRÉQUENCE OH DANS LE MÉTHANOL ET LE PHÉNOL

Par N. FUSON et Mlle M. L. JOSIEN,
Fisk University, Nashville, Tennessee (États-Unis d'Amérique)
et Faculté des Sciences de Bordeaux, France.

Nous avons publié récemment les résultats d'une étude de la vibration de valence NH du pyrrol [1], [2]. Peu après l'envoi de notre manuscrit à l'éditeur, paraissait un Mémoire de Jones et Badger [3] sur l'influence de la constante diélectrique du solvant sur le spectre du méthanol. A la suite de sa lecture, nous avons entrepris une étude plus complète de l'effet de solvant sur la vibration NH; les résultats obtenus permettent aussi de répondre aux objections soulevées par Tuomikoski [4], et citées par Linnell [5], à propos de notre précédent Mémoire [6].

Résultats expérimentaux. — Les spectrogrammes ont été enregistrés sur le spectromètre, simple faisceau, de Fisk University [1], [7] armé d'un prisme de fluorure de lithium. Les positions des bandes fines ont pu être déterminées à ± 1 ou ± 2 cm^{-1} près. L'épaisseur des cellules a varié entre 0,01 et 10 mm. Le tableau ci-dessous contient les résultats obtenus pour différentes concentrations.

L'acétone, l'acétophénone et la pyridine sont des solvants qui absorbent fortement dans la région spectrale où se trouve la bande NH. Des enregistrements convenables purent cependant être faits dans des cellules de 0,01 et 0,02 mm d'épaisseur pour des solutions concentrées. Pour les solutions diluées, qui nécessitent une épaisseur de cellule de 1,0 mm, un mélange de solvants a été utilisé, par exemple 1 partie d'acétone pour 10 parties de tétrachlorure de carbone. Le résultat de ces expériences se trouve aussi dans le tableau.

Pour le toluène, le nitrobenzène et le tétrachloroéthane, des mélanges de solvants furent aussi employés.

La fréquence de la vibration NH de la vapeur du pyrrol à la température ambiante a été prise égale à 3 530 $\pm$ 3 cm^{-1} après une nouvelle détermination [8].

Fréquence de valence NH *du pyrrol.*

Solvant.	Formule du solvant.	Fréquence NH (cm^{-1}) 2,0 mol.	0,013 mol.	$\frac{\delta\nu}{\nu}10^2$.	D (^{a}).	$\frac{D-1}{2D+1}10^3$.
n-hexane	C_6H_{14}	3 498, 3 406	3 500	0,85	1,88	183
Cyclohexane	C_6H_{12}	3 498, 3 402	3 498	0,91	2,04	205
Tetrachlorure de carbone	CCl_4	3 493, 3 409	3 497	0,94	2,23	225
Chloroforme	$CHCl_3$	3 484, 3 411	3 486	1,25	4,85	360
Sulfure de carbone	CS_2	3 476, 3 401	3 481	1,39	2,64	261
1.2-dichloroéthane	$C_2H_4Cl_2$	3 463, 3 403	3 465	1,84	10,0	428
10 pour 100 dichloroéthane-90 pour 100 CCl_4.	–	–	3 496	–	–	–
50 pour 100 cichloroéthane-50 pour 100 CCl_4.	–	–	3 476	–	–	–
Benzène	C_6H_6	3 453, 3 400	3 458	2,04	2,27	229
Toluène	$C_6H_5CH_3$	3 445, 3 408	3 448	2,32	2,37	239
50 pour 100 Toluène-50 pour 100 CCl_4	–	–	3 491, 3 455	–	–	–
m-xylène	$C_6H_4(CH_3)_2$	3 443	3 445	2,41	2,36	237
Mésitylène	$C_6H_3(CH_3)_3$	3 430	3 439	2,58	2,34	236
Nitrobenzène	$C_6H_5NO_2$	3 448	3 449	2,30	33,7	478
10 pour 100 nitrobenzène-90 pour 100 CCl_4	–	3 490, 3 450	–	–	–	–
50 pour 100 nitrobenzène-50 pour 100 CCl_4	–	–	3 450	–	–	–
Acétone	CH_3COCH_3	3 395	–	4,0	21,5	466
10 pour 100 acétone-90 pour 100 CCl_4	–	–	3 492, 3 390	–	–	–
Acétophenone	$C_6H_5COCH_3$	3 389	–	3,6	18,0	459
10 pour 100 acétophenone-90 pour 100 CCl_4	–	–	3 492, 3 405	–	–	–
Pyridine	C_5H_5N	3 219	–	8,0	12,5	43
10 pour 100 pyridine-90 pour 100 CC_4l	–	–	3 493, 3 250	–	–	–
Pyrrol (pur liquide)	C_4H_4NH	3 395 *b*	–	3,82	7,48	406

(^{a}) Valeurs correspondant à la température de 20° C environ et provenant de différents auteurs [6].

(^{b}) Le pyrrol pur est 14,4 mol.

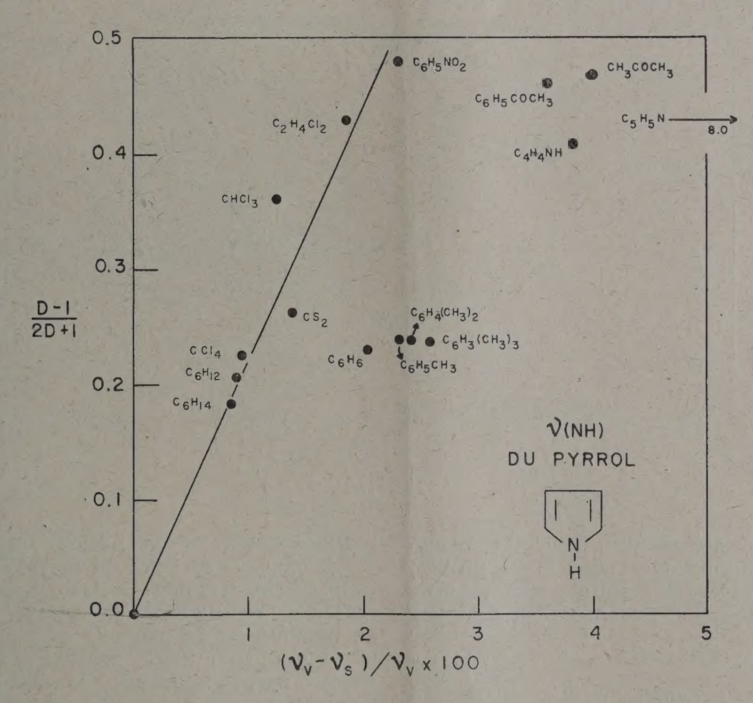
Discussion. — On sait que la fréquence d'une bande, mesurée en solution, est plus faible que celle de la même bande à l'état de vapeur. Kirkwood [9], et Bauer et Magat [10] ont indépendamment proposé l'expression suivante pour exprimer la variation de fréquence d'un dipôle oscillant, quand cette variation provient d'une polarisation induite instantanée du milieu environnant le dipôle : $\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_v} = \frac{C(D-1)}{2D+1}$

ν_v et ν_s sont les fréquences infrarouges mesurées respectivement à l'état de vapeur et à l'état dissous, C est une constante qui dépend de la molécule du soluté, et D est la constante diélectrique du solvant.

La figure ci-dessous est un graphique de $\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_v}$ en fonction de $\frac{D-1}{2D+1}$ basé sur les résultats du tableau ci-dessus pour les solutions 0,013 moléculaires. Ces solutions sont assez diluées pour qu'il n'y ait aucune trace de bande NH...N résultant d'une action entre deux molécules de pyrrol par liaison hydrogène. Cette figure montre que dans les solvants non polaires, la fréquence NH du pyrrol obéit à la relation de Kirkwood-Bauer.

De plus, nous avons montré [6] que la valeur de C varie peu, quand on fait une étude similaire des fréquences ν (Cl H) de l'acide chlorhydrique [9], [11], ν (OD) du méthanol lourd [12], ν (OH) des méthanol [3], éthanol [13], propanol [14], phénol [15].

Nous avons fait également une analyse des déviations à la loi de Kirkwood-Bauer produites par les solvants polaires et les carbures aromatiques; ces déviations sont imputées principalement à des liaisons hydrogènes ou à la formation de complexes [6].



RÉFÉRENCES.

[1] Fuson N., Josien M. L., Powell R. L. et Utterback E. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 145.
[2] Josien M. L. et Fuson N. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 833.
[3] Jones L. H. et Badger R. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3132.
[4] Tuomikoski P. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1054.
[5] Linnell R. H. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 179.
[6] Les détails de cette nouvelle étude sont sous presse au *Journal of Chemical Physics.*
[7] Josien M. L., Fuson N. et Cary A. S. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4445.
[8] Fuson N. et Josien M. L. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1043.
[9] West W. et Edwards R. T. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
[10] Bauer E. et Magat M. — *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 319.
[11] West W. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 795.
[12] Searles S. et Tamres M. — *J. Amer Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3704.
Tamres M. — *J. Amer Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3375.
Searles S., Tamres M. et Barrow G. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 71.
[13] Tuomikoski P. — *Suomen Kemistelehti*, 1950, B-**23**, 44.
[14] Stuart A. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1115.
[15] Luttke W. et Mecke R. — *Z. Electrochem.*, 1949, **53**, 241 ; Mecke. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 161.

LES FRÉQUENCES DE VALENCE NH, CO ET CH_2 DANS LES BENZOCARBAZOLS, LES BENZOFLUORÉNONES ET LES BENZOFLUORÈNES

Par Mlle M. L. JOSIEN et N. FUSON,

Faculté des Sciences de Bordeaux, France
Fisk University, Nashville, Tennessee (Etats-Unis d'Amérique).

Dans le cadre d'une étude plus générale de l'influence de l'environnement moléculaire sur une vibration déterminée [1], [2], [3], [4], nous avons étudié une série de molécules contenant les cycles pentatomiques du pyrrol (XY=NH) de la cyclopentadiénone (XY=CO), et du cyclopentadiène ($XY=CH_2$), correspondant aux formules et à leurs benzohomologues supérieurs [5], [6], [7].

Toutes les fréquences ont été mesurées en solution dans le tétrachlorure de carbone, avec le spectromètre de Fisk University [1], [8], armé d'un prisme de fluorure de lithium pour la région de 3 000 cm⁻¹ et d'un prisme de chlorure de sodium pour la région de 1700 cm^{-1}. La lecture d'une bande fine a pu être faite à ± 1 ou ± 2 cm^{-1}. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous et les trois figures correspondantes.

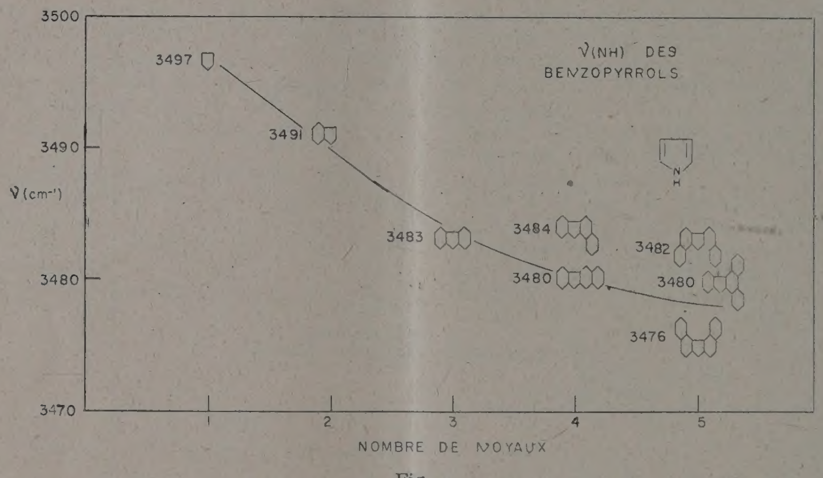


Fig. 1.

Composés.	ν(NH).	(νCO).	ν CH_2. « Linnett ».	ν CH_2. Obs.
Pyrrol, cyclopentadiénone, cyclopentadiène............	3 497	1 730	2 807	2 730 / 2 890
Indol, indone, indène.........	3 491	1 723	2 833	2 776 / 2 893
Carbazol, fluorénone, fluorène.	3 483	1 720	2 845	2 795 / 2 898
1.2-benzo (carbasol, fluorénone, fluorène)..................	3 484	1 709	2 837	2 786 / 2 889
2.3-benzo (carbazol, fluorénone, fluorène)..................	3 480	1 710	2 844	2 795 / 2 895
3.4-benzo (carbazol, fluorénone).	3 480	1 718	–	–
1.2.7.8-dibenzocarbazol	3 482	–	–	–
1.2.3.4-dibenzofluorénone	–	1 708	–	–
1.2.5.6-dibenzocarbazol........	3 480	–	–	–
3.4.5.6-dibenzo (carbazol, fluorénone).................	3 476	1 717	–	–

Discussion. — INFLUENCE DE LA TAILLE DES MOLÉCULES. — 1. *Série du pyrrol.* — L'examen des résultats illustrés dans la figure 1 montre que la diminution de la fréquence de valence NH avec la taille de la molécule se poursuit asymptotiquement dans la série pyrrol, indol, carbazol, 2.3-benzocarbazol. D'autre part la fréquence NH n'est pas la même pour les différents isomères; elle est fonction de la place occupée par le noyau benzénique supplémentaire.

2. *Série de la cyclopentadiénone.* — Les fréquences CO relatives à la cyclopentadiénone et à l'indone, n'ont pu être mesurées directement; elles peuvent cependant être déduites des valeurs expérimentales trouvées pour ces mêmes cétones substituées. Pour l'indone, la valeur choisie (1723 cm^{-1}) est basée sur la comparaison des fréquences C=O suivantes :

Substituant.	ν(C=O) (cm^{-1}). 1.4-napthoquinones.	ν(C=O) (cm^{-1}). Indone.
2.3-diméthyl-........	1 660 [9]	1 712
2.3-diphényl-........	–	1 713
Non substitués.......	1 675	1 723 [10]
2.3-dibromo-........	1 685	1 730

Pour la cyclopentadiénone, la tétraphényl-cyclopentadiénone est le seul dérivé étudié expérimentalement (fréquence, CO = 1710 cm^{-1}) [11]. Si l'on admet un abaissement de fréquence, identique à celui observé dans le cas de l'indone, soit une diminution de (2 × 10) pour les quatre phényls l'on arrive à une fréquence C = O de 1730 cm^{-1} [10].

En admettant ces deux valeurs interpolées (1723 pour l'indone et 1730 cm^{-1} pour la cyclopentadiénone), on observe de nouveau (*fig.* 2) dans la série cyclopentadiénone, indone, fluorénone, 2.3-benzofluorénone une diminution asymptotique de la fréquence C=O avec la taille des molécules. Mais, ici encore, cette fréquence n'est pas la même pour les isomères.

3. *Série du cyclopentadiène.* — Sauf pour le cyclopentadiène, les deux bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du groupe méthylène, sont simples et

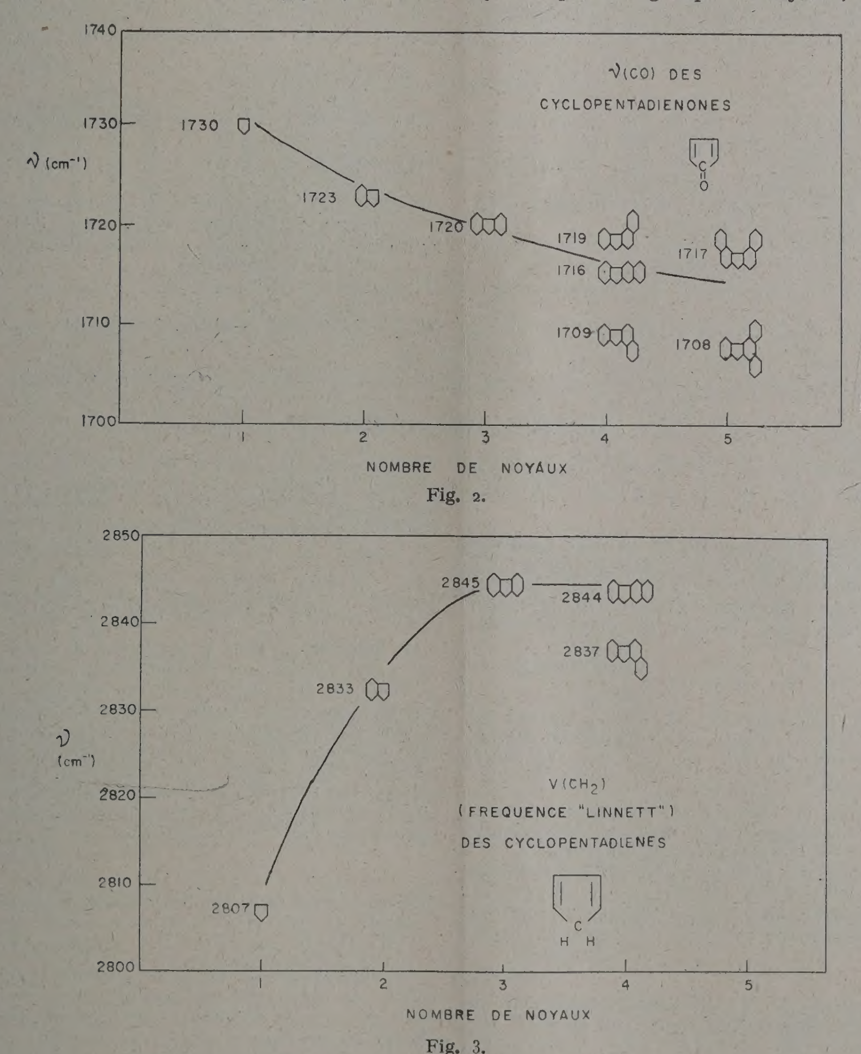


Fig. 2.

Fig. 3.

clairement résolues. Pour le cyclopentadiène, on observe un dédoublement des bandes; cependant une comparaison des spectrogrammes montre que l'absorption générale est centrée vers 2 730 et 2 890 cm^{-1}.

Si l'on prend comme terme de comparaison, en première approximation, la moyenne arithmétique des deux longueurs d'onde symétrique et antisymétrique [12], on obtient pour les cyclopentadiène, indène, fluorène, 2.3-benzofluorène, la série des fréquences « Linnett » indiquées dans le tableau. La figure 3 montre que dans ce cas l'on observe une augmentation asymptotique avec la taille de la molécule.

EFFET D'ANGLE. — Dans le cas des monobenzofluorénones, les trois isomères ont des fréquences différentes. L'isomère 1.2 ayant une fré-

quence nettement plus petite que l'isomère 2.3 (effet d'angle concave négatif), et l'isomère 3.4 une fréquence plus grande (effet d'angle convexe positif). Ces deux effets sont confirmés par l'examen des fréquences des benzofluorénones qui ont pu être étudiés.

Une analyse similaire des benzocarbazoles montre que l'effet d'angle concave est ici positif. Quant au signe de l'effet d'angle convexe, il n'est pas possible expérimentalement d'en décider, les variations de fréquence étant du même ordre que les erreurs expérimentales.

Enfin, pour les benzofluorènes, la figure 3 montre un effet d'angle concave négatif.

Conclusion. — De même que la fréquence C=O des quinones, les fréquences C=O, N—H, et CH_2 dans les nouvelles séries étudiées se montrent très sensibles à l'environnement moléculaire [5], [6] [7]. De plus, l'influence de la taille des molécules, ainsi que celle de la forme des molécules (effet d'angle), sont particulier à chaque groupe étudié. Un essai d'interprétation théorique de ces résultats sera publié prochainement au *Journal of Chemical Physics*.

RÉFÉRENCES.

[1] Fuson N., Josien M. L., Powell R. L. et Utterback E. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 145.

[2] Josien M. L. et Fuson N. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, **19**, 389.

[3] Josien M. L., Fuson N., Lebas J. M. et Gregory T. M. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 331.

[4] Fuson N., Josten M. L. et Shelton E. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76** (sous presse).

[5] Josien M. L. et Fuson N. —*C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1879.

[6] Josien M. L. et Fuson N. — *C. R., Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1958.

[7] Josien M. L. et Fuson N. — *C. R., Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2062.

[8] Josien M. L., Fuson N. et Cary A. S. — *J. Amer Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4445.

[9] Mesuré dans le sulfure de carbone qui habituellement donne une fréquence plus basse de 1 ou 2 cm^{-1}.

[10] Valeur interpolée par analogie, un peu différente de celle déjà publiée [5].

[11] Bergmann E. D. et coll. — *Bull. Soc. Chim. France* 1951, **18**, 661.

[12] Linnett J. W. — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 223.

REVUE DES LIVRES

Nahmias (E.), **Libération et exploitation de l'énergie nucléaire** (1 vol. 13,5 × 19,5 cm, 302 pages, Larousse, Paris, 1953).

Ouvrage de vulgarisation qui passe en revue les différents chapitres de la Physique nucléaire et qui doit intéresser toute personne cultivée dont les activités ne sont pas directement liées à cette branche de la Physique. Le livre est très bien illustré tant par des photographies que par des schémas simples et clairs.

J. Combrisson.

Colloque international du Centre de la Recherche scientifique (Paris, 24-29 avril 1950), **Particules fondamentales et noyaux** (1 vol. 16 × 24,5 cm, 229 pages, C.N.R.S., Paris, 1953, 1800 f).

Cet Ouvrage groupe les textes de 31 conférences faites à Paris en avril 1950 à l'occasion d'un Colloque international. Ces conférences ont été groupées en sept chapitres :

Nature et définition des particules élémentaires; méthodes et idées générales en Mécanique quantique relativiste; Théorie quantique des champs; Collisions entre nucléons et propriétés nucléaires; Mésons; Rayons cosmiques; Neutrino et divers.

J. Combrisson.

Meek (J. M.) et Craggs (J. D.), **Electrical breakdown of gases. (Décharge disruptive dans les gaz)** (1 vol. 16,5 × 24,5 cm, 507 pages, Clarendon Press, Oxford, 1953, 60 s).

Le but de ce livre est d'exposer l'état actuel des connaissances sur le mécanisme de la croissance des décharges électriques dans les gaz et sur les liens qui existent entre les différentes sortes de décharges. Écrivant à l'intention de physiciens, l'auteur commence par une étude générale du phénomène d'ionisation, puis étudie la décharge à faible pression, l'effet corona, les études expérimentales sur la croissance des décharges, la décharge de l'éclair, la théorie du mécanisme de la décharge, les caractéristiques : tension-décharge, les décharges en haute fréquence, l'influence des électrodes, les transitions : luminescence-arc.

J. Combrisson.

Place (Y.), **Cours sur les ondes ultra-courtes** (1 vol. 16,5 × 25 cm, 185 pages, Eyrolles, Paris, 1953, 1300 f).

Ce volume reproduit la matière d'un Cours professionnel des P.T.T., cours plus élémentaire que ceux de MM. Rigal et Voge sur les mêmes sujets et auxquels l'auteur a fait certains emprunts. Compte tenu des lecteurs auxquels l'Ouvrage s'adresse, il est fort bien fait et d'une présentation très claire. L'auteur l'a divisé en plusieurs chapitres principaux : Les systèmes de transmission; Les circuits; Les aériens; Les tubes électroniques; La propagation; La modulation de fréquence; La modulation par impulsion; Les applications des ondes ultracourtes.

J. Combrisson.

Lecorguillier (J.), **Les redresseurs en simple alternance** (1 vol. 21 × 30 cm, 158 pages, Eyrolles, Paris, 1953, 1850 f).

Cet Ouvrage fait partie de la Collection technique et scientifique du C.N.E.T. Il sera très utile à de nombreux techniciens car, comme l'écrit l'auteur dans sa préface : « Il est curieux de constater à quelles complications mathématiques on peut être conduit, simplement par l'introduction d'une valve dans un circuit. On relève dans la table des matières les chapitres suivants : Rappel des notions indispensables dans le calcul des redresseurs; Régimes variables; Débit sur résistance pure, sur résistance et force contre-électromotrice, sur self, résistance et force contre-électromotrice, sur capacité; Cas où l'amorçage est retardé; Applications; Doubleurs et multiplicateurs de tension; Cas spéciaux.

J. Combrisson.

Le Gérant : Maurice Blondin. 146393 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1954.